

# **Magnetische Nanopartikel in organischen Medien: Charakterisierung und Anwendung**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg Essen

von

**Andreas Langer**

geb. am 22.03.1973  
aus Duisburg

Essen 2007

Vorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
1. Gutachter:	Prof. Dr. C. Mayer
2. Gutachter:	Prof. Dr. K. Molt
Tag der mündlichen Prüfung:	29.10.2007

## Danksagungen

Herrn Prof. Dr. C. Mayer, Institut für physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen, danke ich für die Betreuung meiner Arbeit, die Anregungen, Vorschläge und ständige Hilfsbereitschaft, die mir das Erreichen der Zielsetzung meiner Arbeit ermöglicht haben.

Herrn M. Zähres, Institut für physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen, für seine fachliche Kompetenz der NMR-Spektroskopie, mit der er mich während meiner gesamten Arbeit unterstützte.

Meinen Mitarbeitern der physikalischen Chemie, die mir durch ihre Diskussionsbereitschaft und Vorschläge sehr hilfreich waren.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, und die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben sind.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2004 bis Juli 2007 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

*Albert Einstein* 14.03.1879 - 18.04.1955

*Für meine Eltern*

## Inhalt

1. Einleitung .....	1
2. Theorie .....	3
2.1.1 Magnetismus.....	3
2.1.2 Diamagnetismus .....	3
2.1.3 Paramagnetismus.....	4
2.1.3 Ferromagnetismus .....	4
2.1.4 Antiferromagnetismus .....	6
2.1.5 Superparamagnetismus.....	7
2.2 Magnetofluide.....	7
2.3 Magnetit.....	8
2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .....	10
2.4.1 90°-Puls .....	13
2.4.2 Free-Induction-Decay (FID).....	15
2.4.3 90°-Pulsbestimmung .....	16
2.4.4 Relaxationsmechanismen .....	17
Longitudinale Relaxation $T_1$ .....	17
Experimentelle Bestimmung von $T_1$ .....	18
Transversale Relaxation $T_2^*$ .....	20
Experimentelle Bestimmung von $T_2^*$ .....	22
2.5 NMR-Charakterisierung von Magneto-Fluiden .....	24
2.5.1 Einfluss der Partikel auf $T_2^*$ .....	26
2.6 Voraussetzungen zur Charakterisierung der Streufelder .....	28
2.7 Chemische Verschiebungsanisotropie .....	29
2.8 Phosphorylierung von Polyvinylalkohol .....	30
2.9 Nanokapselsynthese nach der Layer-by-Layer Methode [13].....	35

3. Ergebnisse und Diskussion .....	38
3.1 Phosphorylierung von PVA mit Salpetersäure .....	38
3.2 Phosphorylierung von PVA mit tri-chlorethyl-di-Chloro-phosphit .....	54
3.3 Magnetische Markierung von Nanokapseln .....	63
4. Experimentelle Durchführung .....	72
4.1 Synthese der Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikel .....	72
4.2 Beschichtung der Nanopartikel mit Synperonic .....	74
4.3 PVA-Stammlösung (Solvens: destilliertes Wasser) .....	76
4.4 PVA-Stammlösung (Solvens: THF) .....	76
4.5 PVA-Stammlösung (Solvens: DMAc/LiCl) .....	76
4.6 Phosphorylierung von PVA mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> im Verhältnis 1:1 .....	77
4.7 Phosphorylierung von PVA mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> im Verhältnis 1:2 .....	80
4.8 Phosphorylierung von PVA mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> im Verhältnis 1:10 .....	80
4.9 Phosphorylierung von PVA mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> im Verhältnis 1:30 .....	81
4.10 Phosphorylierung von PVA in THF mit di-chlorophosphit bei 298K ..	82
4.11 Phosphorylierung von PVA in THF mit di-chlorophosphit bei 313K ..	83
4.12 Phosphorylierung von PVA in THF mit di-chlorophosphit bei 333K ..	83
4.13 Phosphorylierung von PVA in DMAc/LiCl mit di-chlorophosphit .....	84
4.14 Oxidation der PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.13 mit Iod .....	84
4.15 Synthese der Polystyrol-Template in THF .....	85
4.16 Synthese der Polystyrol-Template in H <sub>2</sub> O .....	86
4.17 Beschichtung der Template aus Polystyrol .....	86
4.18 Beschichtung der Nanopartikel .....	88
4.19 Magnetische Markierung der Nanokapseln .....	90
4.20 <sup>31</sup> P-NMR-Spektroskopie .....	91
5. Zusammenfassung .....	92
6. Literaturverzeichnis .....	94

Anhang A

Anhang B

## 1. Einleitung

Magnetofluide finden seit den 1960er Jahren, in denen sie erstmalig von der NASA entwickelt wurden, in einem breiten Spektrum von Anwendungen ihren Nutzen.

Ihre Verwendung erstreckt sich von der Dichtungstechnik, der hermetischen Abdichtung von Räumen [1], über Funktionen in Lautsprechersystemen bis hin zur magnetischen Markierung von Wirkstoffträgern in der Medizin oder als Kontrastmittel in der MR-Tomographie.

Sie bestehen aus einem Trägermaterial, dem Fluid und aus suspendierten magnetischen Nanopartikeln, welche zur Verhinderung einer Agglomeration mit einer oberflächenaktiven Substanz beschichtet sind [2].

Wird ein solches Fluid einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so führt die Magnetisierung der Nanopartikel zu einer Überlagerung der räumlichen Verteilung des Magnetfeldes, welche sich in einer unterschiedlichen lokalen Feldstärke manifestiert.

In der NMR-Spektroskopie, in der unterschiedliche Feldstärken der Spins in der Umgebung der Partikel zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen führen, ergibt sich somit ein charakteristisches Spektrum für die betrachteten Spins innerhalb eines solchen Magnetofluides in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration, der Partikelgröße, Partikelagglomeration und der Probenform.

Da Spins mit unterschiedlichen Abständen zu den magnetischen Partikeln auch ein anderes magnetisches Umfeld besitzen, ergeben sich somit für alle, in Bezug auf die räumliche Verteilung unterscheidbaren Spins auch ebenso verschiedene Resonanzsignale. Das resultierende NMR-Spektrum stellt eine Überlagerung aller einzelnen Signale da und spiegelt somit die Verteilung des Magnetfeldes und die laterale Beweglichkeit der Spins wider.

Für die Berechnung solcher NMR-Signallinien wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher alle oben genannten Einflüsse miteinbezieht [3].

Der direkte Zusammenhang zwischen der lateralen Beweglichkeit der Spins und der NMR-Signallinienform eröffnet die Möglichkeit, Diffusionsprozesse innerhalb eines Magnetofluides NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

Das Ziel dieser Arbeit richtet sich darauf, die berechneten Signallinien experimentell zu bestätigen, indem die magnetischen Feldlinien der Partikel durch ein einziges NMR-Spektrum erfasst werden. Da sich durch Spins mit einer zu hohen Lateraldiffusion die inhomogene Magnetfeldverteilung ausmittelt, ist es zweckmäßig ein System zu finden, bei dem die laterale Beweglichkeit stark eingeschränkt ist, die Rotationsdiffusion jedoch erhalten bleibt, da durch sie eine Ausmittelung des Anisotropietensors gewährleistet ist. Im Falle einer zu geringen Rotationsdiffusion, wie zum Beispiel in einem Festkörperspektrum, würde dies die Signallinienform unerwünscht beeinflussen. Hierdurch richtet sich bei der Wahl des Systems das Augenmerk auch auf die Anisotropie der Spins, um bei einer geringfügigen Verringerung der Rotationsdiffusion die Signallinienform nicht zu beeinträchtigen.

Da Nanokapseln als Wirkstoffträger von großer Bedeutung in der Medizin sind, ist es zweckmäßig das Verhalten von magnetischen Nanopartikeln auf der Oberfläche solcher Kapseln zu untersuchen, da durch eine Anreicherung mit Partikeln diese Wirkstoffe magnetische Eigenschaften bekommen, wodurch sich in der Medizin neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen.

Daher richtet sich ein weiterer Teil dieser Arbeit auf das Untersuchen von Möglichkeiten, bereits bestehende Nanokapseln äußerlich mit magnetischen Nanopartikeln zu beschichten, bzw. anzureichern.

Hierbei liegt der Schwerpunkt auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kapsel und Partikel auf Grund unterschiedlicher Oberflächenladung.

## 2. Theorie

### 2.1.1 Magnetismus

Immer dann, wenn sich Ladungsträger bewegen, wird ein Magnetfeld induziert. Bei Atomen geschieht dies zum einen durch Elektronen, die sich in Kreisbahnen um den Atomkern bewegen und durch Protonen innerhalb des Kerns. Zusätzlich wird auch durch den Eigendrehimpuls der Elektronen und Nukleonen ein Magnetfeld erzeugt. Da der Beitrag der Nukleonen im Gegensatz zu den Elektronen etwa 2000mal geringer ist, wird er gewöhnlich vernachlässigt. Das magnetische Moment eines Atoms wird daher durch zwei Beiträge erzeugt, dem magnetischen Bahnmoment und dem Spinmoment der Elektronen

Wird Materie einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, ist die Magnetisierung der Materie proportional zur Feldstärke.

$$M = \chi \cdot H \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $M$  die Magnetisierung oder auch magnetische Polarisation und  $H$  die magnetische Feldstärke. Die Proportionalitätskonstante  $\chi$  wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet.

### 2.1.2 Diamagnetismus

Wird Materie einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so entsteht in den Kreisbahnen der Elektronen ein Induktionsstrom, welcher ein Magnetfeld erzeugt, das nach der Lenz'schen Regel dem verursachenden Feld entgegen gerichtet ist, ebenso das induzierte magnetische Moment.

Im Falle des Diamagnetismus ist die magnetische Suszeptibilität stets negativ und temperaturunabhängig. Bahnmoment und Spinmoment aller Elektronen des Atoms heben sich auf, sodass die Summe aller magnetischen Momente gleich Null ist.



$$\vec{m}_A = \sum_j \vec{m}_j \quad (2.2)$$

Hier ist  $\vec{m}_A$  das gesamte magnetische Moment und  $\vec{m}_j$  das Moment eines einzelnen Elektrons. Diamagnetisch sind alle Stoffe.

### **2.1.3 Paramagnetismus**

Stoffe, bei denen sich das magnetische Bahn- und Drehmoment nicht gegenseitig vollständig aufhebt, besitzen ein permanentes magnetisches Moment und sind paramagnetisch. Die gesamte Suszeptibilität eines paramagnetischen Stoffes setzt sich aus dem paramagnetischen und dem diamagnetischen Teil zusammen.

$$\chi_m = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} \quad (2.3)$$

Sie ist stets größer Null, da der positive paramagnetische Anteil deutlich größer ist. Sie ist temperaturabhängig, wobei die Temperaturabhängigkeit über das Curie-Weiss'sche Gesetz beschrieben werden kann.

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.4)$$

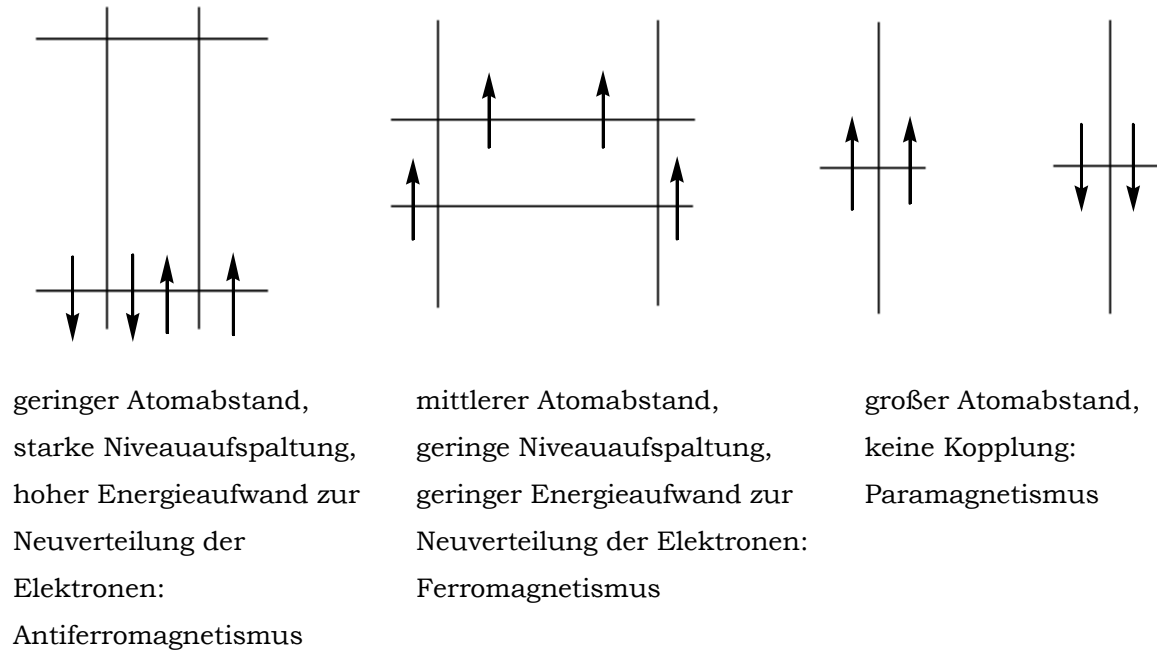
Hier ist C die Curie-Konstante, T die Temperatur und  $\theta$  die Curie-Temperatur.

### **2.1.3 Ferromagnetismus**

Ferromagnetische Stoffe besitzen genau wie paramagnetische Stoffe ein permanentes magnetisches Moment, welches jedoch auch in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes bestehen bleibt. Die magnetischen Momente weisen eine parallele Orientierung auf. Diese ist nicht auf magnetische Wechselwirkungen, sondern auf eine Austauschwechselwirkung zurückzuführen, da nicht nur Bahn- und Spinnmoment miteinander koppeln, sondern auch die magnetischen Momente einzelner Atome untereinander. Diese Austauschwechselwirkung ist abhängig vom Atomabstand. Die

graphische Darstellung der Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom Atomabstand ist auch als Bethe-Slater-Kurve bekannt. Abbildung 2.1 zeigt die Niveaufenspaltung in Abhängigkeit vom Atomabstand.

Abbildung 2.1 [4]



Die Bereiche, in denen diese Parallelordnung die gleiche Richtung aufweist, werden auch Domänen oder Weiss-Bezirke genannt. Bei höherer Temperatur, der sogenannten Curie-Temperatur, bricht diese Ordnung auf und die Stoffe werden paramagnetisch.

Eine Besonderheit, die bei ferromagnetischen Stoffen wie Eisen, Cobalt und Nickel auftritt, ist die magnetische Hysterese. Diese irreversible Magnetisierung lässt sich in Form einer Hysteresekurve veranschaulichen (Abbildung 2.2). In Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes wachsen während der Magnetisierung jene Domänen, die parallel zum Feld ausgerichtet sind, auf Kosten der anderen Domänen, die dabei verkleinert werden. Während dieses Prozesses verschieben sich die Grenzen der Domänen, die auch Bloch-Wände genannt werden. Hierfür ist ein gewisser Energieaufwand nötig, wodurch es zwischen Magnetisierung und Magnetfeld zu einer Verzögerung kommt. Ursache für diese Hysterese sind Störstellen, die das Umrorientieren der Spins verzögern. Durch Erhöhen der äußeren Feldstärke,

lässt sich ein ferromagnetischer Stoff weiter magnetisieren bis er seine Sättigungsmagnetisierung erreicht hat. Nach Deaktivieren des Feldes, fällt jedoch seine Magnetisierung nicht wieder bis auf den Wert Null zurück, sondern nur bis zu einem bestimmten Wert, der sogenannten Remanenz. Um ihn zu entmagnetisieren, muss ein entgegengesetztes Magnetfeld angelegt werden, dessen Feldstärke man Koerzitivfeldstärke nennt.

Dieses Phänomen wird vor allem bei magnetischen Datenträgern genutzt. Je höher die Koerzitivfeldstärke ist, desto sicherer ist der Datenspeicher.

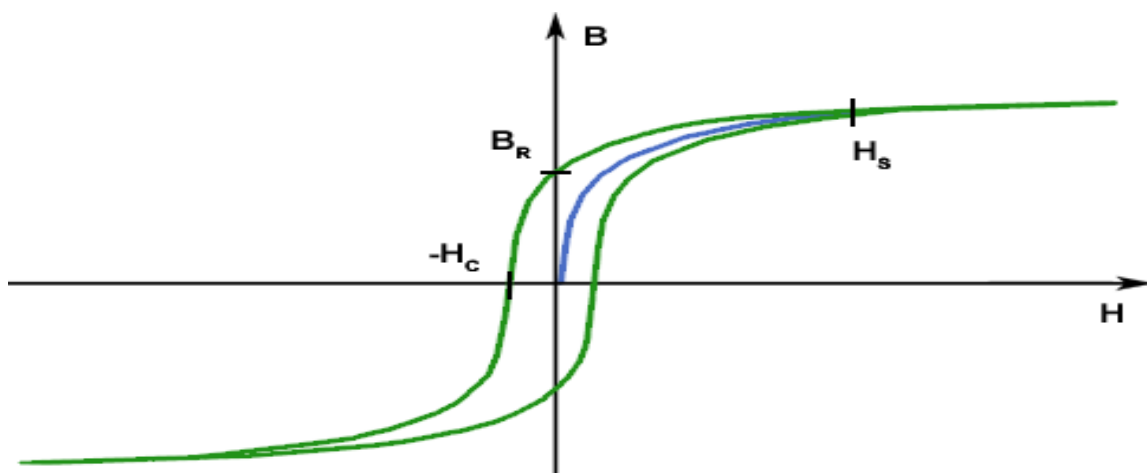


Abbildung 2.2 [5]: Die blaue Kurve stellt die Neukurve bis zur Sättigung  $H_s$  dar.  $B_r$  bezeichnet die Remanenz und  $H_c$  die Koerzitivfeldstärke. Die grünen Kurven beschreiben den Hysteresesyklus.

### 2.1.4 Antiferromagnetismus

Beim Antiferromagnetismus sind die magnetischen Dipole paarweise antiparallel ausgerichtet und kompensieren sich gegenseitig. Ab einer bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur, bricht diese Ordnung auf Grund von Wärmebewegungen zusammen und diese Stoffe werden paramagnetisch.

### 2.1.5 Superparamagnetismus

Wenn bei einem ferromagnetischen Festkörper eine bestimmte Größe unterschritten wird, so existiert nur noch ein einziger Weiss-Bezirk. Dadurch sind alle magnetischen Momente dieses Atomverbands parallel zueinander ausgerichtet. Ab unterschreiten einer weiteren kritischen Größe ist eine stabile Ausrichtung des magnetischen Gesamtmoments nicht mehr möglich, da die hierfür nötige Energie kleiner ist, als die thermische Energie. Der Festkörper verhält sich dann paramagnetisch, jedoch reagieren die magnetischen Momente nicht einzeln, sondern in Blöcken auf externe Magnetfelder. Die magnetische Hysterese verschwindet.

## 2.2 Magnetofluide

Magnetofluide bestehen aus magnetischen Nanopartikeln, beschichtet mit einer oberflächenaktiven Substanz, welche in einem flüssigen Medium suspendiert sind.

Diese Partikel bestehen meistens aus Magnetit, Eisen-Platin oder Cobalt.

Der Partikeldurchmesser erstreckt sich dabei über einen Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu etwa 100nm. Durch die Beschichtung der Partikel, die häufig aus einem Polymer besteht, stoßen diese sich ab, so dass eine Agglomeration verhindert wird, wodurch diese Fluide auch in einem starken Magnetfeld stabil bleiben (Abbildung 2.3).

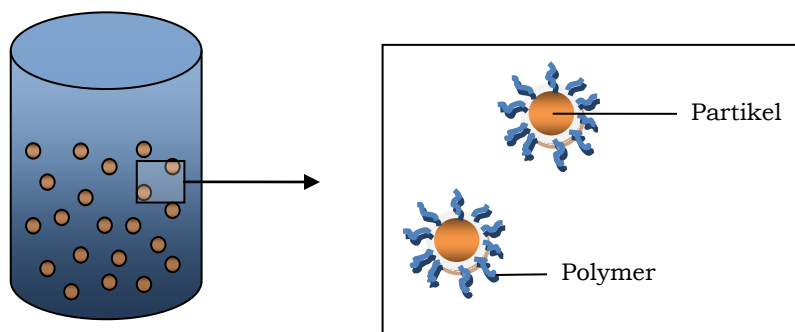


Abbildung 2.3:  
links: schematische  
Darstellung eines  
Ferrofluids,  
bestehend aus  
Nanopartikeln,  
suspendiert in einer  
Flüssigkeit.  
rechts: vergrößerter  
Ausschnitt

In einem äußeren Magnetfeld werden die Partikel makroskopisch magnetisiert und zum Magneten hin ausgerichtet (Abbildung 2.4). Ab einer Partikelgröße von weniger als etwa 20 Nanometer werden ferromagnetische Nanopartikel superparamagnetisch, da das gesamte Partikel eine einzige Domäne darstellt. Dadurch entfällt die magnetische Eigenschaft der Hysterese. Eine weitere Besonderheit der Ferrofluide ist die Ausbildung von sogenannten Spikes oder Solitons (Abbildung 2.5) in Gegenwart eines externen Magnetfeldes. Sie entsteht durch sich ausrichtende und sich gegenseitig abstoßende Magnetfelder der Partikel und wird durch die Oberflächenspannung des flüssigen Trägermaterials stabilisiert.



Abbildung 2.4 [6]:  
makroskopische  
Magnetisierung und Ausrichtung  
eines Ferrofluids zum Magneten  
hin.

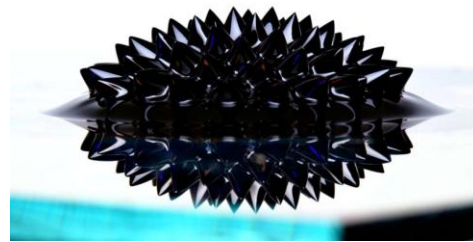


Abbildung 2.5 [7]: Bildung von  
Spikes oder Solitons.

### **2.3 Magnetit**

In den am häufigsten verwendeten Ferrofluiden bestehen die Partikel aus Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Magnetit besteht stöchiometrisch zu zwei Anteilen aus  $\text{Fe}^{3+}$  und zu einem Anteil aus  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ). Es kristallisiert in der inversen Spinellstruktur, in der jeweils ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion tetraedrisch, und sowohl ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion als auch ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert ist (Abbildung 2.6). Der Ferrimagnetismus resultiert aus den unkompensierten Elektronenspinmomenten der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf den B-Plätzen des Gitters. Die Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den A- und B-Plätzen kompensieren sich exakt, da sie antiparallel ausgerichtet sind (Abbildung 2.7). Das resultierende magnetische Gesamtmoment erhält der Magnetit daher durch das Moment

der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, welches eine Stärke von  $4 \mu_B$  pro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Einheit besitzt (Abbildung 2.8).

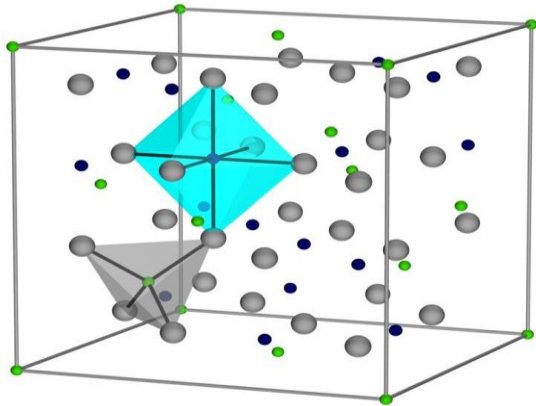


Abbildung 2.6 [8]:

Elementarzelle von Magnetit in der inversen Spinellstruktur. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in den Tetraederlücken sind grün, die  $\text{Fe}^{2+}$ -/ $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in den Oktaederlücken sind dunkelblau dargestellt.

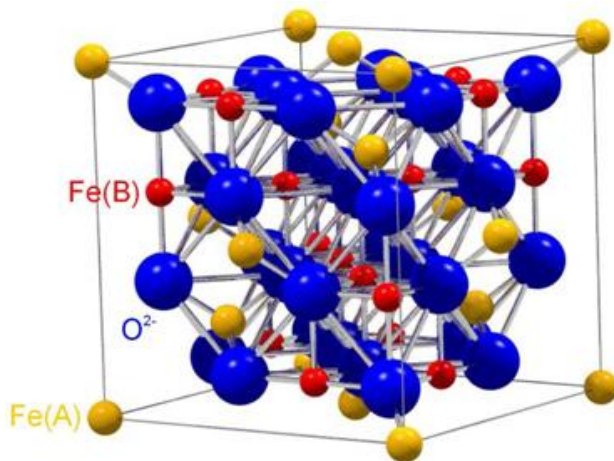


Abbildung 2.7 [9]:

8  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen nehmen oktaedrisch koordiniert die B-Plätze ein, während  $2 \times 8$   $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gleichermaßen auf den tetraedrisch koordinierten A-Plätzen und den B-Plätzen mit antiparalleler Kopplung verteilt sind.

$\text{Fe}_A^{3+}$  Tetraeder



$$S=5/2 \rightarrow 5\mu_B$$

$\text{Fe}_B^{3+}$  Oktaeder



$$S=5/2 \rightarrow 5\mu_B$$

$\text{Fe}_B^{2+}$  Oktaeder



$$S=2 \rightarrow 4\mu_B$$

Abbildung 2.8 [10]:

$\text{Fe}^{3+}$  besitzt ein Spin von  $5/2$  mit antiparalleler Kopplung, wodurch sich die magnetischen Momente kompensieren.  $\text{Fe}^{2+}$  besitzt ein Spin von  $2$ , wodurch das Moment von  $4\mu_B$  resultiert.

## 2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie stellt eine der wichtigsten Methoden in der chemischen Analytik dar. Seit den ersten NMR-Experimenten von Isidor Isaac Rabi (1944) wurde sie vom anfänglichen „continuous wave“-Verfahren, bei dem die Frequenz oder die Feldstärke variiert wurde, bis hin zur heutigen gepulsten NMR-Technik derart weiterentwickelt, dass immer komplexere Strukturaufklärungen zugänglich wurden.

Die Voraussetzung für ein Resonanzexperiment in einem externen Magnetfeld stellt das Vorhandensein eines resultierenden magnetischen Moments der betrachteten Atomkernsorte dar. Dieses liegt dann vor, wenn die Atomkerne einen von Null verschiedenen Kernspin  $I$  besitzen. Dabei orientiert sich der Drehimpuls  $P$  in einem solchen Winkel zur Feldrichtung ( $z$ -Achse), dass seine Komponente in  $z$ -Richtung ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von  $\hbar$  ist (Gleichung 2.5).

$$P_z = m_I \cdot \hbar \quad (2.5)$$

Hier ist  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  = Plank-Konstante) und  $m_I$  die Magnetquantenzahl, welche ganzzahlige Werte von  $-I$  bis  $+I$  annehmen kann, womit  $2I+1$  Zustände verbunden sind. Die Orientierung des Drehimpulses in einem Magnetfeld ist daher gequantelt. Da der Drehimpuls  $P$  ein magnetisches Moment  $\mu$  erzeugt,

$$\mu_z = \gamma \cdot P \quad (2.6)$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis ist, ergibt sich aus dieser Beziehung, dass das magnetische Moment  $\mu_z$  in Feldrichtung proportional zur Komponente des Spindrehimpulses entlang der  $z$ -Achse ist (Gleichung 2.7).

$$\mu_z = \gamma \cdot \hbar \cdot m_I \quad (2.7)$$

Die wichtigsten Kerne besitzen einen Spin von  $\frac{1}{2}$  und somit zwei Orientierungen. Hierzu zählen die Atomkerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ . Dabei wird die parallele Ausrichtung ( $\alpha$ -Zustand) gegenüber der antiparallelen ( $\beta$ -Zustand) energetisch bevorzugt, wodurch ein resultierendes magnetisches Dipolmoment parallel zur Magnetachse vorliegt. Diese Aufspaltung der Energieniveaus in einem Feld  $B$  wird Kern-Zeemann-Aufspaltung genannt (Abbildung 2.9).

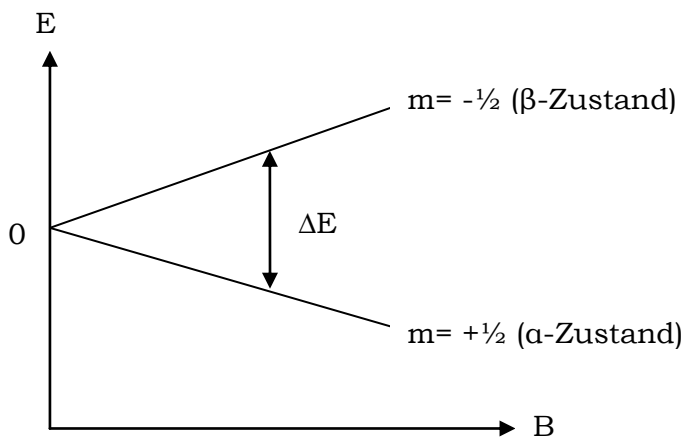


Abbildung 2.9: Kern-Zeemann-Aufspaltung für Atomkerne mit einem Spin von  $\frac{1}{2}$

Die Energien der jeweiligen Zustände  $E_{m_I}$  lassen sich durch

$$E_{m_I} = -\mu_Z \cdot B = -\gamma \cdot \hbar \cdot B \cdot m_I \quad (2.8)$$

beschreiben. Eine weitere, wichtige Größe in einem Resonanzexperiment stellt die Larmorfrequenz  $\nu_L$  dar. Sie beschreibt die Frequenz, mit welcher die Atomkerne um die Magnetachse des Feldes präzedieren und ist umso größer, je höher die Feldstärke ist.

$$\nu_L = \frac{\gamma \cdot B}{2\pi} \quad (2.9)$$

Mit diesem Zusammenhang lassen sich nun auch die Energien der jeweiligen Zustände durch die Larmorfrequenz beschreiben.



$$E_{mI} = -m_I \cdot h \cdot \nu_L \quad (2.10)$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus für einen Kernspin von  $\frac{1}{2}$  beträgt demnach

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \cdot \hbar \cdot B = h \cdot \nu_L \quad (2.11).$$

Resonanzbedingung liegt also genau dann vor, wenn die Frequenz der Strahlung der Larmorfrequenz entspricht.

Auf Grund des Energieunterschiedes befinden sich mehr Atomkerne im  $\alpha$ -Zustand als im  $\beta$ -Zustand, gleichzeitig führen sie eine Präzessionsbewegung um die Magnetachse aus (Abbildung 2.10).

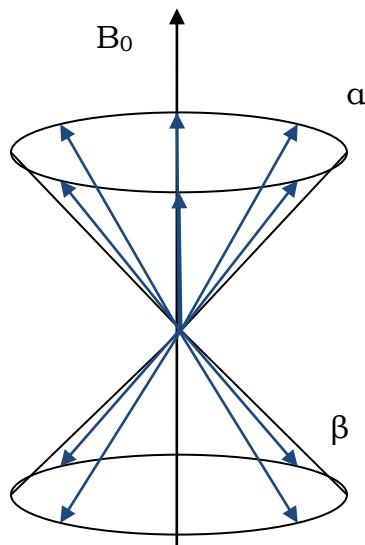


Abbildung 2.10: Vektorielle Darstellung der Präzessionsbewegung von Atomkernen mit einem Spin von  $\frac{1}{2}$  um die Magnetachse  $B_0$ . Es liegen mehr Kerne im  $\alpha$ -Zustand als im  $\beta$ -Zustand vor.

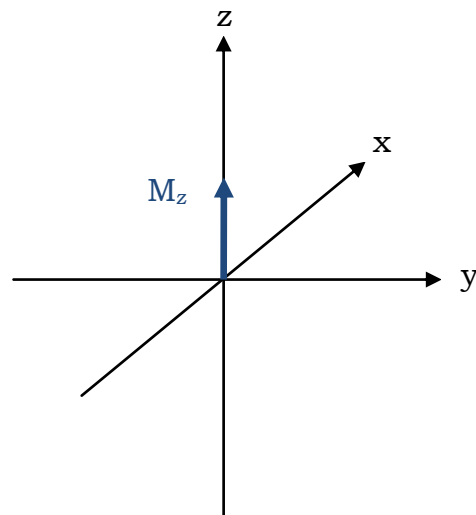


Abbildung 2.11: Vektorielle Darstellung des resultierenden magnetischen Moments aller Kerne im Magnetfeld.

Zur Vereinfachung der Betrachtungsweise von Resonanzphänomenen der Kerne im Magnetfeld wird die resultierende Magnetkomponente aller Kerne vektoriell im Koordinatensystem dargestellt (Abbildung 2.11).

### 2.4.1 90°-Puls

Das einfachste Resonanzexperiment, mit dessen Hilfe Atomkerne im Magnetfeld angeregt werden können, stellt neben dem „continuous wave“-Verfahren das 90°-Puls-Experiment dar.

Zunächst befinden sich alle Kerne in Ruhelage und präzedieren um die Magnetachse des Feldes mit der Larmorfrequenz, welche abhängig von der Feldstärke ist. Dann wird ein zirkular polarisiertes Radiofrequenzfeld (RF), dessen Frequenz der Larmorfrequenz entspricht, in der x-y-Ebene eingestrahlt, so dass zwischen diesem Feld und den Kernen eine Resonanz entsteht, wodurch die Kerne aus ihrer Ruhelage in Richtung der x-y-Ebene ausgelenkt werden (Abbildung 2.12). Für eine anschaulichere Betrachtungsweise der Bewegungsabläufe führt man eine Transformation des Laborsystems in ein rotierendes Koordinatensystem durch. Das magnetische Moment ist genau dann stationär, wenn das Koordinatensystem mit der Larmorfrequenz rotiert. In diesem Koordinatensystem wird, nach Anregung der Kerne durch das eingestrahelte Feld, das magnetische Moment in y-Richtung gedreht. Dadurch entsteht eine transversale Quermagnetisierung  $M_y$ , während die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  an Betrag verliert (Abbildung 2.13).

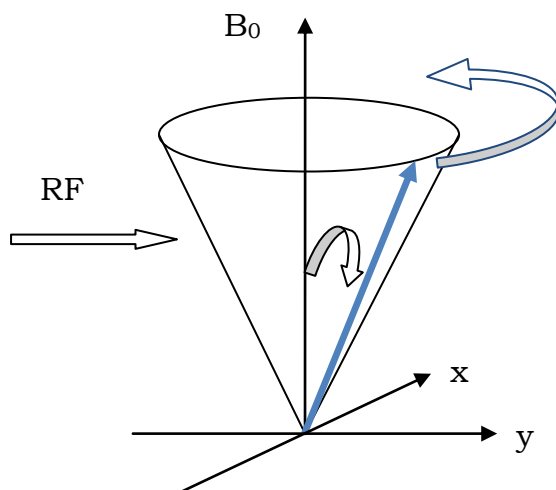


Abbildung 2.12: Ein Radiofrequenzfeld RF wird in der x-y-Ebene eingestrahlt, wodurch sich der Kegel der Präzessionsbewegung aufweitet.

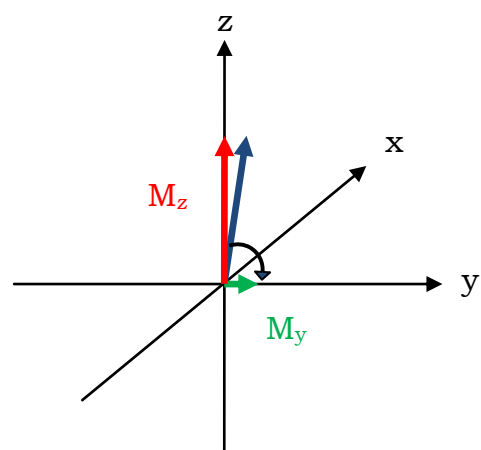


Abbildung 2.13: Darstellung der magnetischen Komponenten im rotierenden Koordinatensystem. Das magnetische Gesamtmoment wird auf die y-Achse gedreht.

Dadurch, dass das Radiofeld weiter eingestrahlt wird, weitet sich die Präzessionsbewegung um die Magnetachse des externen Feldes weiter auf (Abbildung 2.14). Die Quermagnetisierung  $M_y$  nimmt weiter zu, während die longitudinale Magnetisierung weiter abnimmt (Abbildung 2.15).

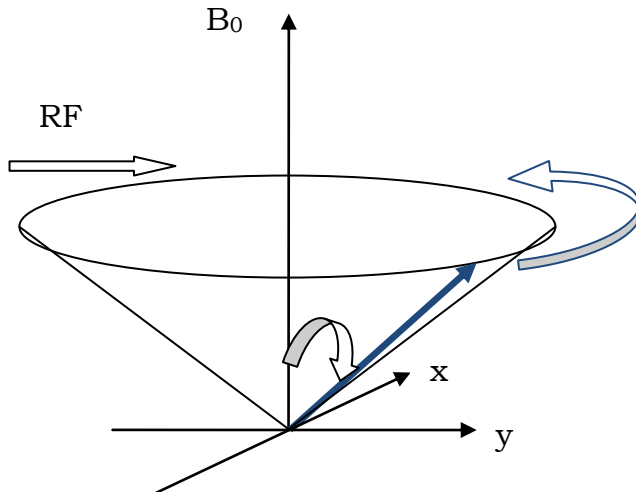


Abbildung 2.14: Das Radiofrequenzfeld RF wird in der x-y-Ebene weiter eingestrahlt, wodurch sich der Kegel der Präzessionsbewegung weiter aufweitet.

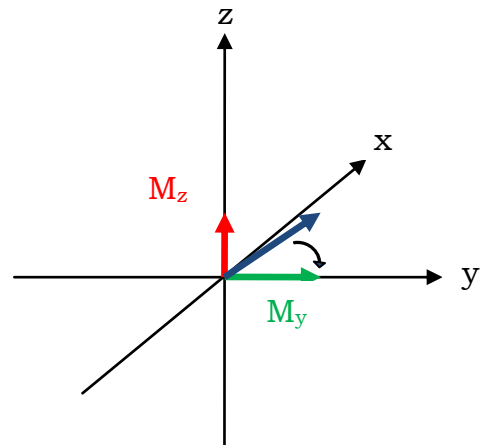


Abbildung 2.15: Die y-Komponente nimmt weiter zu, während die z-Komponente weiter abnimmt.

Bei einem  $90^\circ$ -Puls wird das Radiofeld solange eingestrahlt, bis das magnetische Moment transversal, also in der x-y-Ebene rotiert (Abbildung 2.16). Die ursprüngliche longitudinale Magnetisierung liegt nun vollständig als transversale Quermagnetisierung vor (Abbildung 2.17).

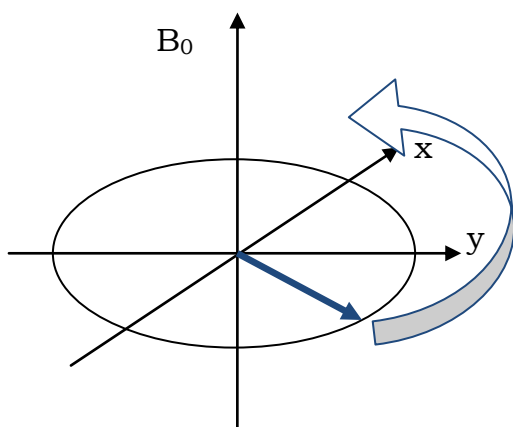


Abbildung 2.16: Nach einem  $90^\circ$ -Puls präzedieren die Kerne vollständig in der x-y-Ebene.

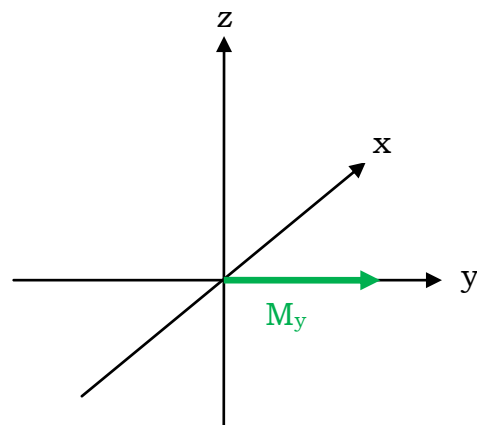


Abbildung 2.17: Nach einem  $90^\circ$ -Puls besitzt die Quermagnetisierung ihren größten Betrag.

### 2.4.2 Free-Induction-Decay (FID)

Durch die transversale Rotation der magnetischen Momente der Atomkerne wird in einer Empfängerspule des NMR-Spektroskops ein Signal induziert (Abbildung 2.18). Dieses Signal verliert im Laufe der Zeit, auf Grund der transversalen Spindephasierung (siehe 2.4.3), an Intensität. Man spricht daher von einem freien Induktionsabfall (englisch: free induction decay, kurz: FID), der mathematisch durch eine gedämpfte, harmonische Schwingung beschrieben werden kann (Abbildung 2.19). Dieses FID kann anschließend durch eine mathematische Operation, der Fourier-Transformation, von der Zeitdomäne in die entsprechende Frequenzdomäne umgewandelt werden (Abbildung 2.20). Atomkerne, die sich in ihrer chemischen Bindung, Wechselwirkung mit benachbarten Atomen oder unterschiedlichen Konformationen voneinander unterscheiden, induzieren in einem NMR-Experiment verschiedene Signale. Das resultierende FID stellt eine Überlagerung aller einzelnen Signale dar. Durch eine Fourier-Transformation (FT) wird jedem einzelnen Signal dieser Überlagerung die entsprechende Resonanzfrequenz zugeordnet. Veranschaulichen lässt sich dieser Vorgang am Beispiel eines Akkords, bei dem in der Zeitdomäne, durch die Überlagerung der Grundtöne, ein einziger Ton zu hören ist. Durch eine Fourier-Transformation wird dieser Akkord in die entsprechenden Frequenzen der einzelnen Grundtöne aufgespalten.

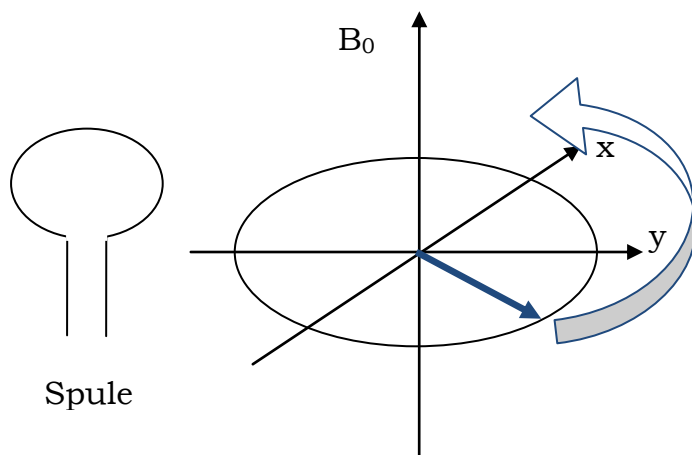


Abbildung 2.18: In einer Empfängerspule wird durch die transversale Magnetisierung ein Signal induziert.

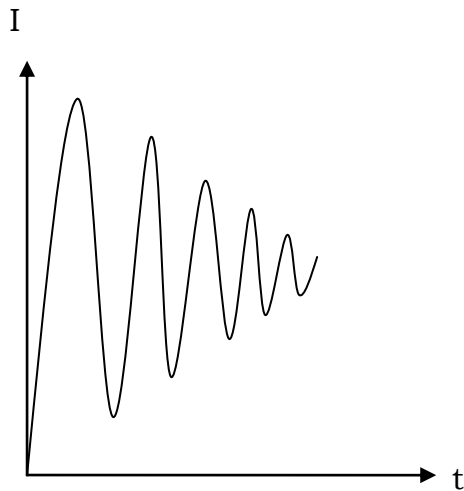


Abbildung 2.19: Zeitdomäne eines NMR-Signals (FID)

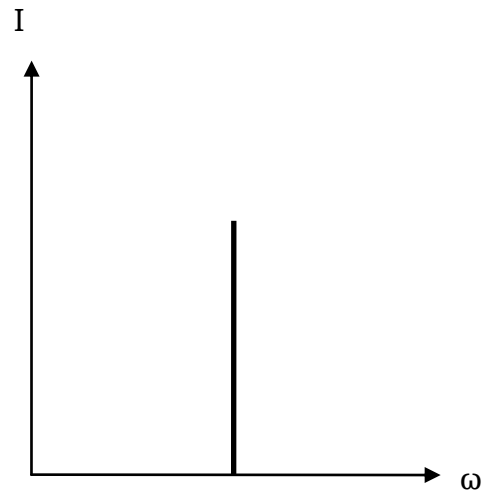
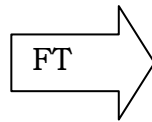


Abbildung 2.20: Frequenzdomäne eines NMR-Signals. Das FID links wurde Fourier-transformiert.

### 2.4.3 90°-Pulsbestimmung

Nach einem 90° Puls besitzt die transversale Magnetisierung ihren höchsten Betrag. Demzufolge weist auch das induzierte Signal die höchste Intensität auf. Oft ist es wünschenswert, im Hinblick auf das Signal-Rausch-Verhältnis eine möglichst hohe Signalintensität zu erzeugen. Zu diesem Zweck geht einem Resonanzexperiment einer bestimmten Atomkernsorte eine 90°-Pulsbestimmung voraus. Diese wird allgemein mit einem Pulsprogramm durchgeführt, bei dem die Pulslänge  $\tau$  sukzessiv in  $\mu\text{s}$ -Abständen, nach dem vorangegangenen Puls, erhöht wird. Dadurch ergibt sich ein Intensitätenverlauf, der eine Sinuskurve beschreibt. Zunächst werden die Kerne mit einem kurzen Puls nur um wenige Grad aus ihrer Ruhelage gelenkt. Die Signalintensität ist dementsprechend gering. Mit zunehmender Pulslänge wird der Winkel zwischen Moment und y-Achse immer geringer, so dass die Quermagnetisierung und die damit verbundene Intensität immer größer werden. Nach Erreichen eines Maximums bei exakt 90° nimmt die Signalintensität wieder ab und nimmt den Wert Null bei der doppelten Pulslänge an. Wird die Pulsdauer weiter erhöht, entsteht eine Quermagnetisierung in negativer y-Richtung und das Signal nimmt wieder

an Intensität zu, jedoch ebenfalls mit einem negativen Vorzeichen (Abbildung 2.21).

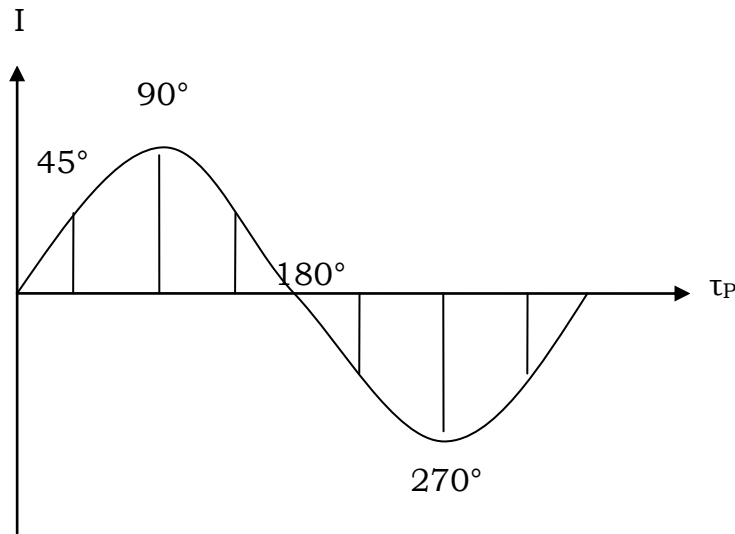


Abbildung 2.21:  
Intensitätenverlauf eines  
NMR-Signals bei Erhöhung  
der Pulsdauer  $\tau_P$ .  
Das Signal erhält sein  
Maximum bei einem  $90^\circ$ -  
Puls und sein Minimum  
bei  $270^\circ$ .

## 2.4.4 Relaxationsmechanismen

### Longitudinale Relaxation $T_1$

Die Relaxation beschreibt einen Vorgang, bei dem ein angeregter Zustand wieder in seinen ursprünglichen Ruhezustand zurückkehrt.

In einem magnetischen Resonanzexperiment trifft dies zum einen auf die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  zu. Nach einem  $90^\circ$ -Puls erreicht sie ihr Minimum, da alle Kerne transversal um die Magnetachse des externen Feldes präzedieren. Nach Deaktivieren des Pulses beginnen die Kerne sich, im Hinblick auf die z-Achse, wieder aufzurichten (Abbildung 2.22).

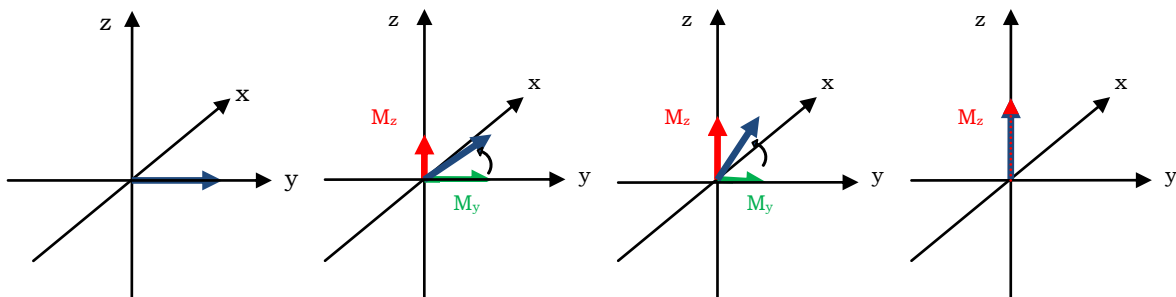


Abbildung 2.22: Nach einem  $90^\circ$ -Puls (links) richtet sich das magnetische Moment der Kerne wieder in Richtung z-Achse auf, wodurch die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  wieder ihren ursprünglichen Maximalwert (rechts) annimmt.

Die Relaxationszeit, mit welcher die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  wieder in ihre Gleichgewichtslage  $M_0$  zurückkehrt, wird Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  genannt. Den zeitlichen Verlauf beschreibt folgende Gleichung:

$$M_z = M_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.12)$$

Der Verlauf der Relaxationskurve nach Gleichung 2.12 ist in Abbildung 2.23 dargestellt.

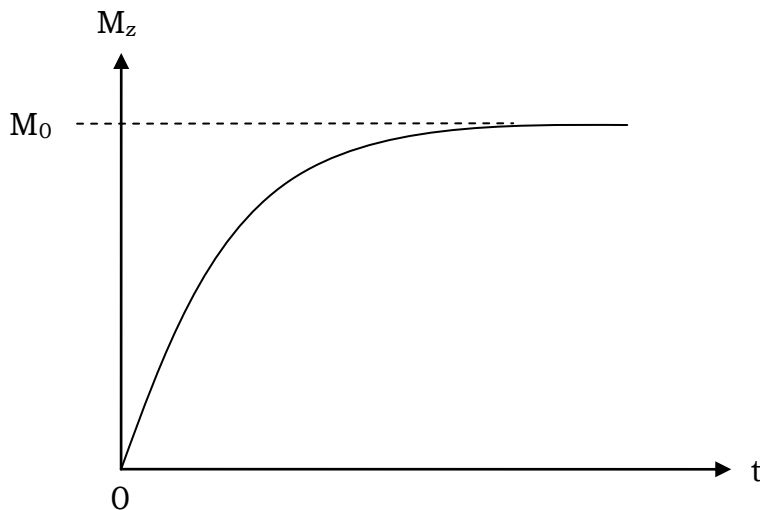


Abbildung 2.23: Verlauf der Relaxationskurve mit der Zeit  $t$ . Die longitudinale Magnetisierung kann maximal die Gleichgewichtsmagnetisierung erreichen.

### Experimentelle Bestimmung von $T_1$

Die Relaxationszeit  $T_1$  kann mithilfe des *Inversion-Recovery-Experiments* bestimmt werden. Dazu wird zunächst ein  $180^\circ$ -Puls erzeugt, gefolgt von einem  $90^\circ$ -Puls nach einer bestimmten Zeit  $\tau$  (Abbildung 2.24).

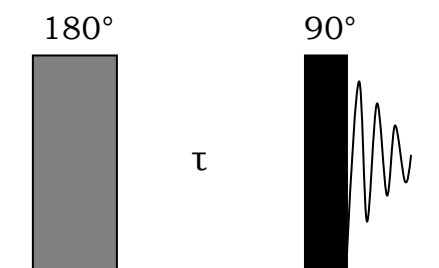


Abbildung 2.24: Pulsfolge beim Inversion-Recovery-Experiment.

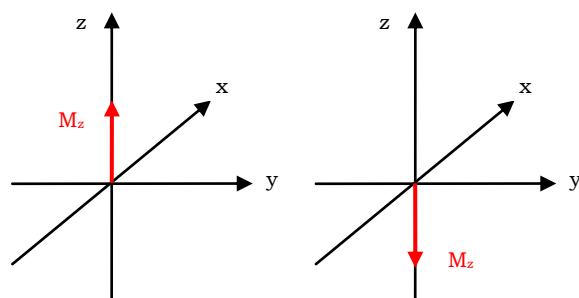


Abbildung 2.25: Magnetisierung zu Beginn (links); Magnetisierung nach einem  $180^\circ$ -Puls (rechts).

Nach dem  $180^\circ$ -Puls liegt die Magnetisierung in negativer  $z$ -Richtung, quasi invertiert vor. Wird unmittelbar danach, d.h. für  $\tau=0$ , ein  $90^\circ$ -Puls ausgeführt, so wird das magnetische Moment um weitere  $90^\circ$ , also insgesamt um  $270^\circ$  gedreht, so dass die Quermagnetisierung in negativer  $y$ -Richtung ihr Maximum erreicht. Die Signalintensität ist dabei ebenfalls negativ. Für  $\tau>0$  beginnt das Moment, in der Zeitspanne zwischen den beiden Pulsen, im rotierenden Koordinatensystem gegen den Uhrzeigersinn in  $z$ -Richtung wieder zu relaxieren. Wird die Zeitspanne so groß, dass das Moment zu Beginn des  $90^\circ$ -Pulses exakt in  $y$ -Richtung, also transversal vorliegt, so wird das Moment im Uhrzeigersinn wieder auf die  $z$ -Achse gedreht. Die Signalintensität verschwindet dabei, da keine Quermagnetisierung vorliegt. Dieser signifikante Zeitpunkt wird  $\tau_{\text{null}}$  genannt, da dieser Nulldurchgang der Intensitäten, vom negativen in den positiven Bereich, für die Bestimmung von  $T_1$  von Bedeutung ist. Wird  $\tau$  im weiteren Verlauf größer, so dass das Moment wieder fast vollständig als longitudinale Magnetisierung vorliegt, so erzeugt der  $90^\circ$ -Puls exakt eine  $90^\circ$ -Drehung auf die  $y$ -Achse und das Signal besitzt seine maximale Amplitude.

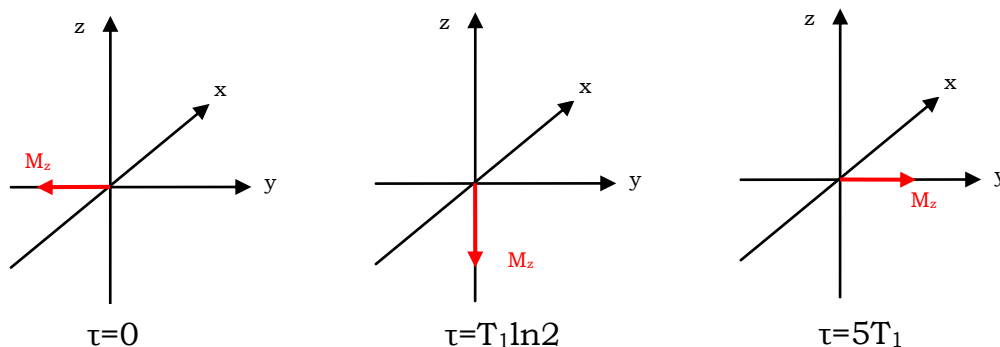


Abbildung 2.26: Vektorielle Darstellung des magnetischen Dipolmoments eines Inversion-Recovery-Experiments im rotierenden Koordinatensystem. Für  $\tau = 0$  wird die Magnetisierung insgesamt um  $270^\circ$  gedreht. Bei  $\tau = T_1 \ln 2$  liegt das Moment in  $-z$ -Richtung vor und für relativ starke  $\tau$  wieder als Quermagnetisierung in  $y$ -Richtung.



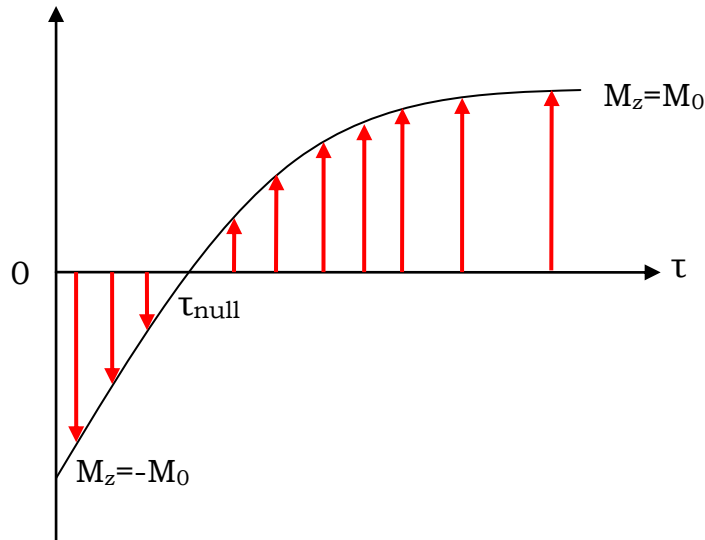


Abbildung 2.27: Intensitätenverlauf bei einem Inversion-Recovery-Experiment

Der zeitliche Verlauf der magnetischen Komponente  $M_z$  wird durch Gleichung 2.13 beschrieben. Durch Integration erhält man für  $\tau_{\text{null}}$  einen Wert von  $\ln 2 \cdot T_1$  (Gleichung 2.14- 2.15).

$$\frac{dM_z}{dT} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.13)$$

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2 \cdot M_0 - \frac{t}{T_1} \quad (2.14)$$

$$\tau_{\text{null}} = \ln 2 \cdot T_1 \quad (2.15)$$

### Transversale Relaxation $T_2^*$

Die transversale Relaxation, oder auch Spin-Spin-Relaxation, beschreibt den Vorgang der Dephasierung der Spins in der x-y-Ebene. Nach Anregung der Kerne mit einem  $90^\circ$ -Puls präzedieren alle magnetischen Momente transversal um die Achse des externen Magnetfeldes. Hierdurch wird das NMR-Signal induziert. Dabei präzedieren die Momente kohärent, also in Phase und besitzen alle die gleich Winkelgeschwindigkeit. Nach Beenden des Pulses beginnen die Spins zu dephasieren, d.h. durch den Energieaustausch

mit benachbarten Spins und durch Feldinhomogenitäten in ihrer Winkelgeschwindigkeit zu variieren. Im rotierenden Koordinatensystem bedeutet dies, dass die resultierende Quermagnetisierung an Betrag verliert. Dieser Vorgang ist rein entropischer Natur. Es findet kein Energieaustausch mit der Umgebung statt, so dass die Gesamtenergie aller Spins bei diesem Relaxationsprozess erhalten bleibt.

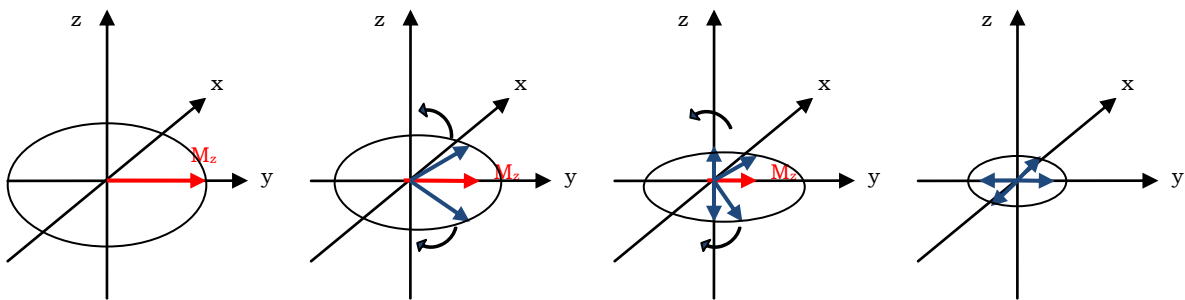


Abbildung 2.28 Nach einem 90°-Puls liegen alle Spins auf der y-Achse (links). Nach Deaktivieren des Pulses beginnen die Spins zu dephasieren und rotieren mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der x-y-Ebene. Die Quermagnetisierung fächert immer weiter auf, bis sie sich, auf Grund einer gleichmäßigen Verteilung der Spins in der Ebene, aufhebt (rechts).

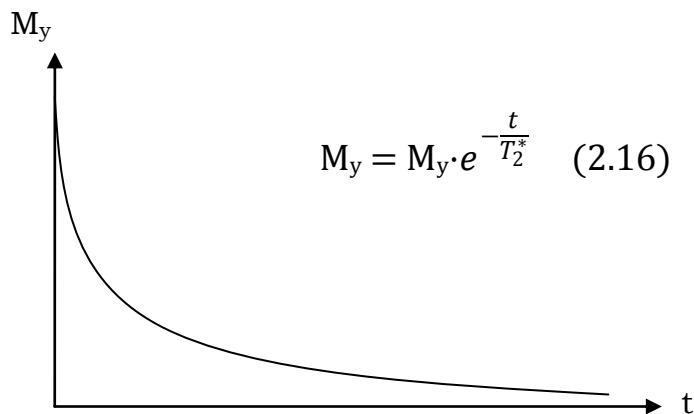


Abbildung 2.29 Zeitlicher Verlauf der Quermagnetisierung  $M_y$  bei der transversalen Relaxation.

Die zeitliche Abnahme der Quermagnetisierung durch den transversalen Relaxationsprozess ist in Abbildung 2.29 dargestellt und wird mathematisch durch Gleichung 2.16 beschrieben.

### Experimentelle Bestimmung von $T_2^*$

Die transversale Relaxationszeit lässt sich mit Hilfe des Spin-Echo-Experiments bestimmen. Hierzu wird zunächst durch einen  $90^\circ$ -Puls die Magnetisierung in die x-y-Ebene gelenkt. Danach beginnen die Spins zu dephasieren (Abbildung 2.30).

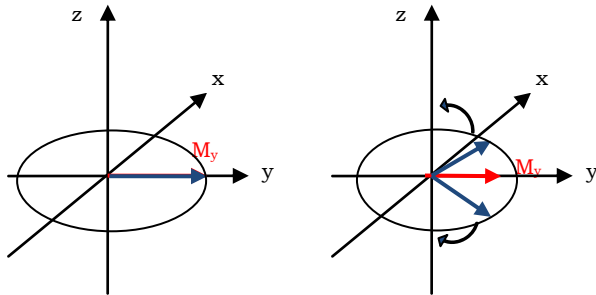


Abbildung 2.30: nach einem  $90^\circ$ -Puls befinden sich alle Spins transversal in Phase (links). Mit fortschreitender Zeit  $\tau$  beginnen die Spins zu dephasieren (rechts).

Nach einer Zeit  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Puls eingestrahlt, wodurch die Spins transversal um  $180^\circ$  in der x-y-Ebene gekippt werden und sich ihre Laufrichtung umkehrt. Die Spins rotieren nun aufeinander zu. Wenn sie sich wieder in Phase befinden, induzieren sie, auf Grund der neuen Quermagnetisierung, ein Echo-Signal (Abbildung 2.31).

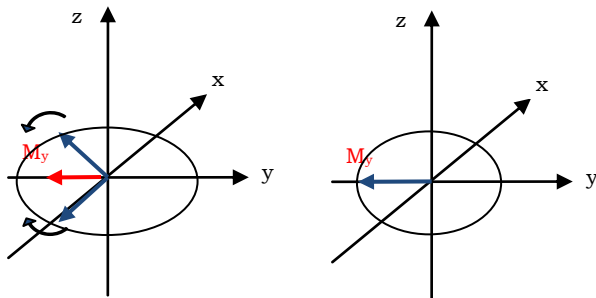


Abbildung 2.31: Nach einem  $180^\circ$ -Puls werden alle Spins transversal um  $180^\circ$  gekippt (links). Nach einer weiteren Zeit  $\tau$  befinden sich alle Spins wieder in Phase (rechts).

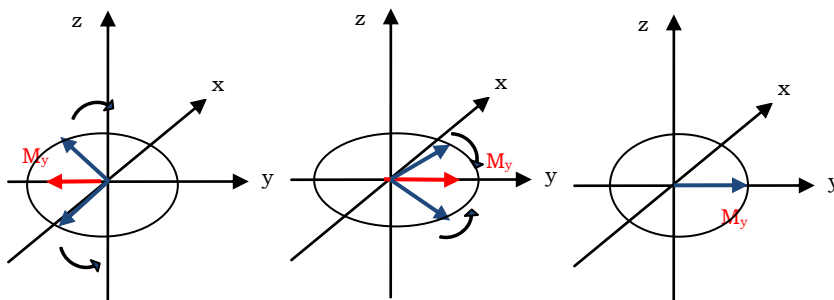


Abbildung 2.32: Die Spins beginnen erneut zu dephasieren (links). Nach einem erneuten  $180^\circ$ -Puls werden alle Spins wieder um  $180^\circ$  gekippt (Mitte). Nach einer weiteren Zeit  $\tau$  befinden sich alle Spins erneut in Phase (rechts).

Anschließend dephasieren sie wieder und die Spins fächern erneut auf. Nach der exakt gleichen Zeit  $\tau$ , die zwischen dem  $90^\circ$ -Puls und dem ersten  $180^\circ$ -Puls vergangen ist, wird erneut ein weiterer  $180^\circ$ -Puls erzeugt, wodurch sich dieser Vorgang wiederholt (Abbildung 2.32). Die Signalintensität nimmt jedoch mit jedem Echo ab, so dass dieser Vorgang nur solange wiederholt werden kann, bis das Echosignal verschwindet.

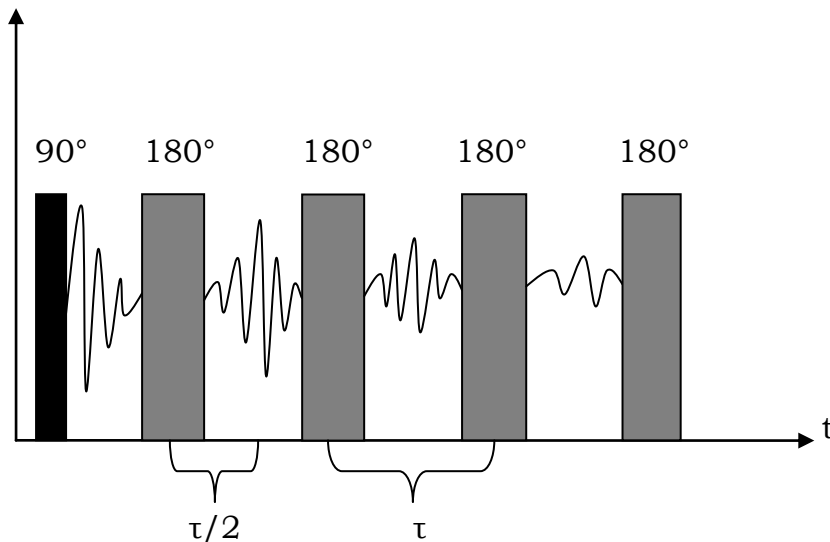


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung eines Spin-Echo-Experiments (Carr-Purcell-Meiboom-Gill (**CPMG**)).

Die zeitliche Abnahme der Quermagnetisierung wird durch Gleichung 2.16 beschrieben. Diese Beschreibung findet, auch im Hinblick auf den Verlauf der Intensitäten, ihre Gültigkeit (Gleichung 2.17).

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (2.17)$$

Trägt man die Signalintensitäten gegen die Zeit auf, so lässt sich über die logarithmierte Form  $T_2^*$  bestimmen.

## 2.5 NMR-Charakterisierung von Magneto-Fluiden

Wenn ein Magneto-Fluid einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt wird, so werden die Partikel dieser Flüssigkeit selbst magnetisch. Diese Magnetisierung führt zu einer Überlagerung der, von den Partikeln erzeugten, Felder mit dem externen Feld. Auf Grund dieser Überlagerung resultieren, im Hinblick auf die räumliche Verteilung dieser Streufelder, abhängig vom Ort unterschiedliche Feldstärken. Die zu erwartende Verteilung dieses Streufeldmusters ist in Abbildung 2.34 nach einer Berechnung für fünf planar angeordnete, magnetische Partikel in einem äußeren Feld entlang der z-Richtung dargestellt.

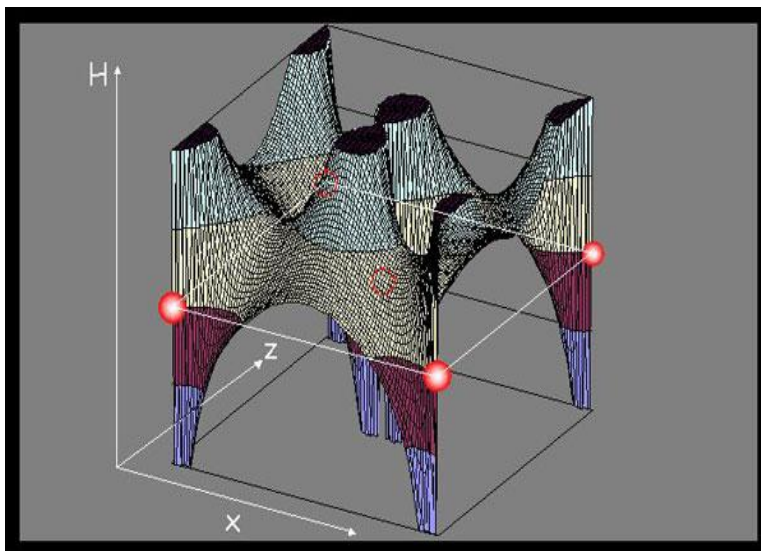


Abbildung 2.34: Simulation eines Streufeldmusters  $H(x,z)$  für fünf planar angeordnete, magnetische Nanopartikel (rote Punkte) in einem externen Magnetfeld  $H$ .

Als Konsequenz der inhomogenen Verteilung der Feldstärken ergeben sich in einem NMR-Experiment unterschiedliche Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit vom Ort der betrachteten Spins. Diese Spins können beispielsweise dem Solvens selbst angehören, in dem die magnetischen Partikel suspendiert sind. Der Einfluss eines Partikels äußert sich in einer ortsabhängigen NMR-Signalverbreiterung, da die Relaxationszeit  $T_2^*$  auf Grund der Feldinhomogenität deutlich verkürzt wird. Mit zunehmendem Abstand eines betrachteten Spins vom Partikel wird dieser Einfluss jedoch geringer, wodurch die Signalbreite abnimmt, jedoch an Intensität zunimmt, da sich, geometrisch bedingt, mehr Spins mit größerem Abstand um ein Partikel herum befinden. In einem NMR-Experiment werden jedoch alle

Spins der betrachteten Atomkernsorte gleichzeitig erfasst, so dass das resultierende NMR-Signal eine Überlagerung aller einzelnen Signale darstellt (Abbildung 2.35).

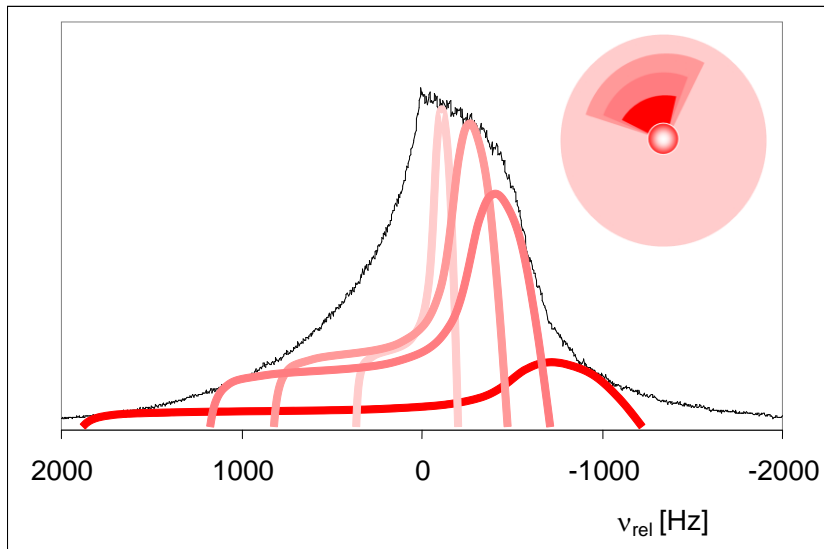


Abbildung 2.35:  
Abhängigkeit der  
Signalverbreiterung vom  
Abstand eines Spins  
zum magnetischen  
Partikel (roter Punkt).  
Je größer der Abstand,  
desto geringer die  
Verbreiterung und  
umso größer die  
Intensität.

Die resultierende Signalform erinnert an die Form einer Haifischflosse und stellt das Resultat theoretischer Berechnungen für den Einfluss magnetischer Streufelder auf Resonanzsignale dar. Im Vergangenen wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher alle Einflüsse, wie Partikelkonzentration, Partikelgröße, Temperatur und Probenform, auf die Signallinienform miteinbezieht. Das Ziel dieser Berechnungen ist es, durch den Vergleich der experimentellen NMR-Signale mit den theoretisch berechneten Signalen, Diffusionsprozesse auf molekularer Ebene untersuchen zu können, da die Signalbreite und Form eine direkte Abhängigkeit von der Diffusionskonstante der betrachteten Spins aufweisen. Auf Grund der lateralen Beweglichkeit der Spins innerhalb der Streufelder werden die Feldinhomogenitäten mit zunehmender Beweglichkeit stärker ausgemittelt, so dass die Partikel, im Hinblick auf das Zeitfenster eines NMR-Experiments, an Einfluss verlieren (Abbildung 2.36). Die Signalform der Haifischflosse stellt den Grenzfall für eine Transversaldiffusion gegen Null der betrachteten Spins da. In diesem Falle ist die Beweglichkeit der Spins so gering, dass sich während eines Resonanzexperiments die Feldinhomogenitäten nicht mehr ausmitteln.

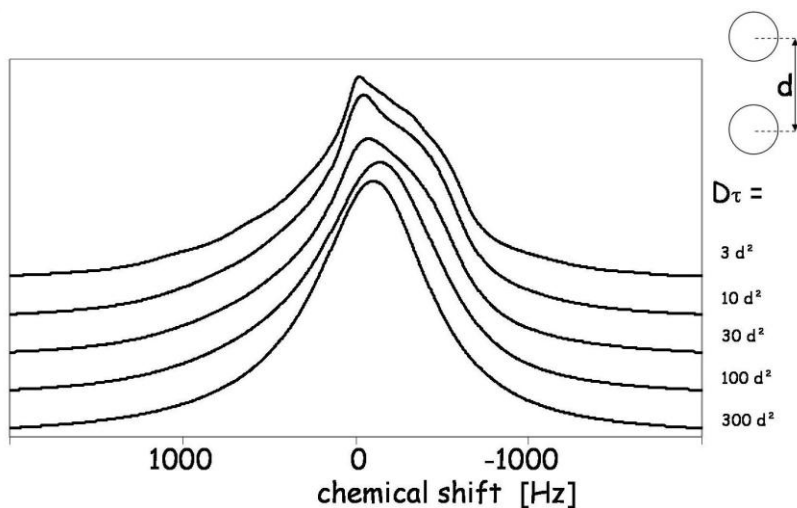


Abbildung 2.36:  
Berechnete  
Abhängigkeit der  
Signalverbreiterung vom  
Diffusionskoeffizient  $D\tau$ .  
Mit abnehmender  
Diffusionsgeschwindig-  
keit nimmt die Signal-  
verbreiterung zu. Ab  
etwa  $30d^2$  bildet sich  
eine Asymmetrie aus.

### 2.5.1 Einfluss der Partikel auf $T_2^*$

Die Relaxation  $T_2^*$  beinhaltet den Einfluss von Feldinhomogenitäten auf das transversale Dephasieren der Spins. In diesem Punkte bewirken die magnetischen Partikel die größte Veränderung während eines Resonanzexperimentes. Der typische Signalverlauf eines FID ist in Abbildung 2.37 dargestellt. Die Abnahme der Signalamplituden beschreibt den Verlauf einer e-Funktion. Hier wird deutlich, dass die Größe  $T_2^*$  den Dämpfungsfaktor einer harmonisch gedämpften Schwingung darstellt.

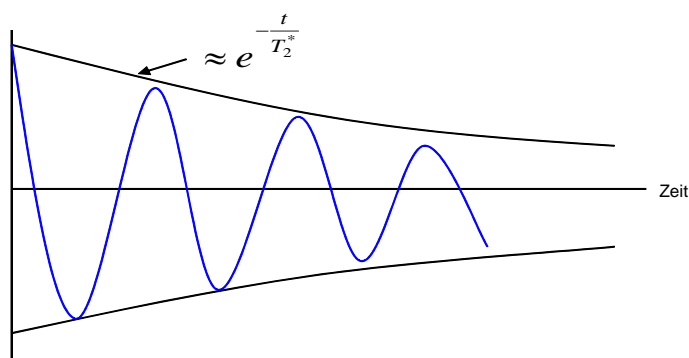


Abbildung 2.37: Verlauf eines  
FID, der einer harmonisch,  
gedämpften Schwingung  
gleicht. Die Signalamplituden  
lassen sich durch eine e-  
Funktion beschreiben, in der  
 $T_2^*$  als Dämpfungsfaktor  
eingeht.

Die Halbwertsbreite eines Signals nach einer Fourier-Transformation verhält sich dabei reziprok zu  $T_2^*$  (Abbildung 2.38). Je kürzer die transversale Relaxationszeit ist, desto breiter wird das NMR-Signal.

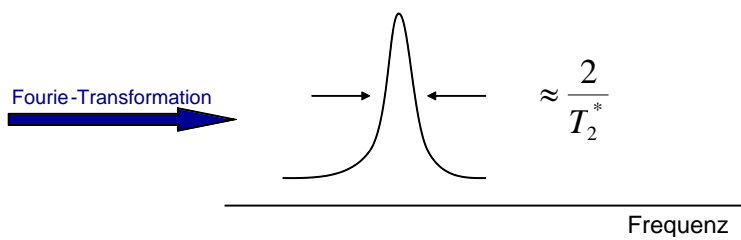


Abbildung 2.38: Die Halbwertsbreite eines Signals nach einer Fourier-Transformation verhält sich reziprok zu  $T_2^*$ .

Um genau verifizieren zu können, wie groß der Einfluss der magnetischen Partikel auf die Signalbreite und Form ist, muss dem eigentlichen Experiment, bei dem die Spins in Gegenwart der Partikel betrachtet werden, ein zweites Experiment in Abwesenheit der Partikel vorangehen.

Im Folgenden sind zwei NMR-Experimente dargestellt. Im ersten Falle werden die Spins in Abwesenheit und im zweiten Falle in Gegenwart der Partikel untersucht.

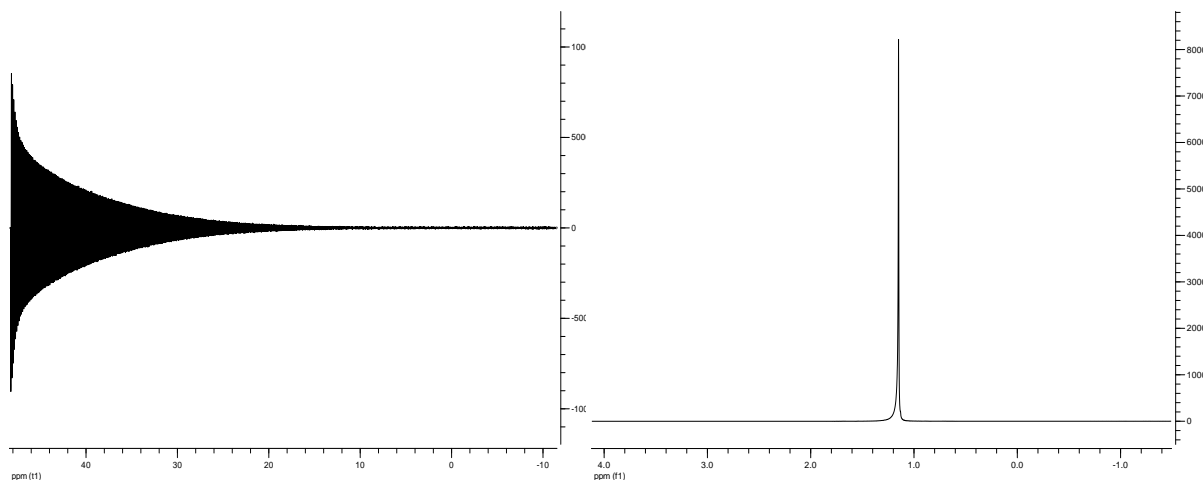


Abbildung 2.39:  $^{31}\text{P}$ -NMR einer phosphorylierten PVA-Matrix in Abwesenheit magnetischer Partikel (links: Abbildung des FID ; rechts: Signal nach FT in der Frequenzdomäne).

In Abbildung 2.39 ist rechts ein FID zu sehen, der eine relativ lange Relaxationszeit  $T_2^*$  aufweist. Das dazugehörige Signal in der Frequenzdomäne (Abbildung 2.39 links) ist dementsprechend schmal.



Abbildung 2.49 zeigt das gleiche NMR-Experiment in Gegenwart eines Ferrofluids. Durch den Einfluss der Partikel auf  $T_2^*$ , der aufgrund der Feldinhomogenitäten zustande kommt, ist das FID stark gedämpft. Das Signal nach der Fourier-Transformation ist dementsprechend stark verbreitert.

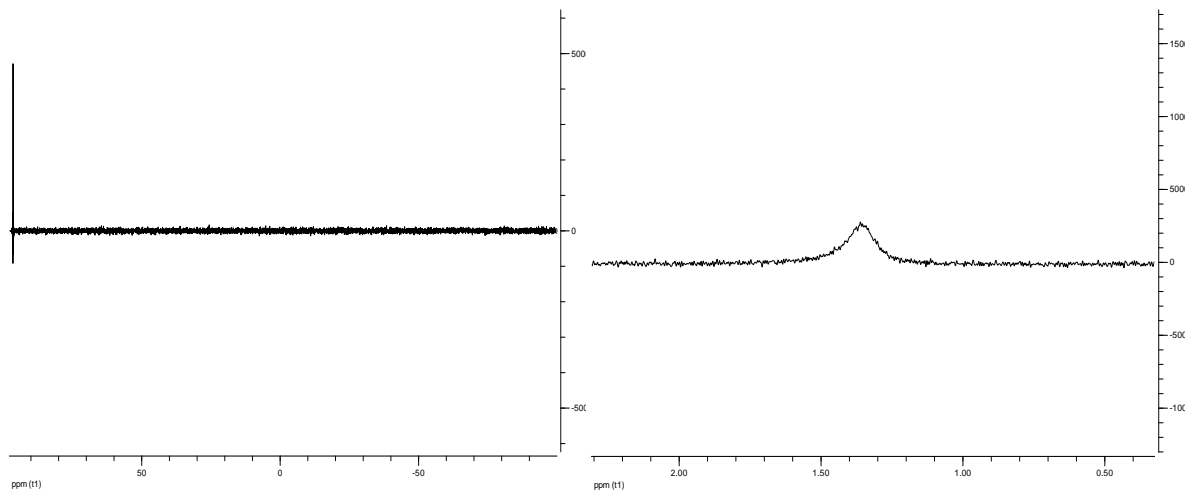


Abbildung 2.40:  $^{31}\text{P}$ -NMR einer phosphorylierten PVA-Matrix in Gegenwart magnetischer Partikel (links: Abbildung des FID ; rechts: Signal nach Fouriertransformation).

## 2.6 Voraussetzungen zur Charakterisierung der Streufelder

### 2.6.1 Transversale Diffusion

Um dem Effekt der Ausmittlung der Streufelder entgegenzuwirken, ist es notwendig, dass die betrachteten Spins einer sehr geringen transversalen Diffusion unterliegen. Die transversale Diffusion steht daher in einem direkten Zusammenhang zur Signalbreite. Die Verringerung dieser Diffusion kann durch eine Temperaturerniedrigung oder eine Viskositätserhöhung erfolgen. Einschränkungen stellt in diesem Falle jedoch die Rotationsdiffusion dar (siehe Abschnitt 2.5.2.2). Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der transversalen Diffusion bietet die Anbindung der betrachteten Sonde an ein größeres Molekül, welches auf Grund seiner Struktur und Größe eine deutlich geringere transversale Diffusion besitzt.

### 2.6.2 Rotationsdiffusion

Um eine partikelbedingte Herkunft einer Signalverbreiterung und/oder Signalasymmetrie zu gewährleisten, stellt die direkte Gegenüberstellung der NMR-Spektren der betrachteten Spins, sowohl in Gegenwart, als auch in Abwesenheit der magnetischen Partikel, eine geeignete Methode dar.

Da die Rotationsdiffusion in direktem Zusammenhang zur Ausmittelung der chemischen Anisotropie steht (siehe Abschnitt 2.7), ist eine ausreichend hohe Rotationsdiffusion notwendig, da andererseits eine Veränderung der Signallinienform und Breite nicht eindeutig auf den Einfluss der magnetischen Streufelder der Partikel zurückzuführen ist.

### 2.7 Chemische Verschiebungsanisotropie

In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung wird ein Kernspin unterschiedlich abgeschirmt. Nur wenn die elektronische Umgebung symmetrisch ist, lässt sich die Abschirmung kugelsymmetrisch beschreiben. Ist dies nicht der Fall, so bedeutet die chemische Verschiebungsanisotropie die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung des Moleküls im Magnetfeld.

Die chemische Verschiebungsanisotropie eines betrachteten Kerns lässt sich durch einen Tensor  $\tilde{\sigma}$  2. Ordnung durch eine diagonalisierte Matrix ausdrücken [11].

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$\sigma_{11}$  Tieffeldkomponente

$\sigma_{22}$  Intensitätsmaximum

$\sigma_{33}$  Hochfeldkomponente

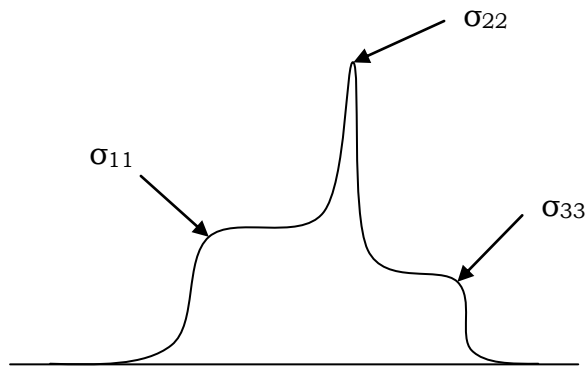


Abbildung 2.41: Beispiel eines Pulverspektrums mit den Zuordnungen der Diagonalelemente des Anisotropietensors.

Die Diagonalelemente dieses Tensors beschreiben dabei die Hauptachsen (x-, y- und z-Achse) der geometrischen Beschreibung der elektronischen Umgebung des betrachteten Kerns. Die Auswirkungen dieser Diagonalelemente auf die Signallinienform eines Festkörperspektrums sind in Abbildung 2.41 dargestellt. Dieses Festkörperspektrum stellt den Grenzfall der Rotationsdiffusion dar, bei dem diese nicht mehr vorhanden ist.

Auch starke Einschränkungen der Rotationsdiffusion können die Tendenz zur Ausbildung eines solchen Festkörperspektrums bewirken.

Daher ist es bei der Wahl einer geeigneten Sonde zur Charakterisierung der magnetischen Streufelder sinnvoll, eine möglichst kugelsymmetrische elektronische Umgebung der betrachteten Atomkernsorte vorzuziehen, da eine Einschränkung der transversalen Diffusion oft auch eine Beeinträchtigung der rotativen Diffusion bedeutet.

## 2.8 Phosphorylierung von Polyvinylalkohol

### 2.8.1 Phosphorylierung von PVA mit Phosphorsäure

Phosphor stellt auf Grund seiner Isotopenverteilung von 100% für die NMR-Spektroskopie einen idealen Kern dar. In der chemischen Verbindung des Phosphats erfüllt der Phosphorkern annähernd die nötigen Anforderungen, die sich aus der chemischen Verschiebungsanisotropie und der damit

verbundene Rotationsdiffusion ergeben. Da die transversale Diffusion des freien Phosphats selbst in hochviskosen Medien bei tieferen Temperaturen noch ausreichend groß ist, um magnetische Feldinhomogenitäten während eines NMR-Experimentes auszumitteln, ist es zweckmäßig diese Verbindung an ein Molekül zu binden, dass aufgrund seiner Größe eine deutlich geringere transversale Diffusion besitzt.

Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molmasse ab 70000g/mol erfüllt diese Bedingung. Zusätzlich besitzt eine Lösung aus PVA die Eigenschaft temperaturabhängig ein Gel zu bilden. In einem Gelzustand besitzen die PVA-Polymerketten keine transversale Diffusion.

### 2.8.2 Reaktionsschema der PVA-Phosphorylierung mit $\text{H}_3\text{PO}_4$

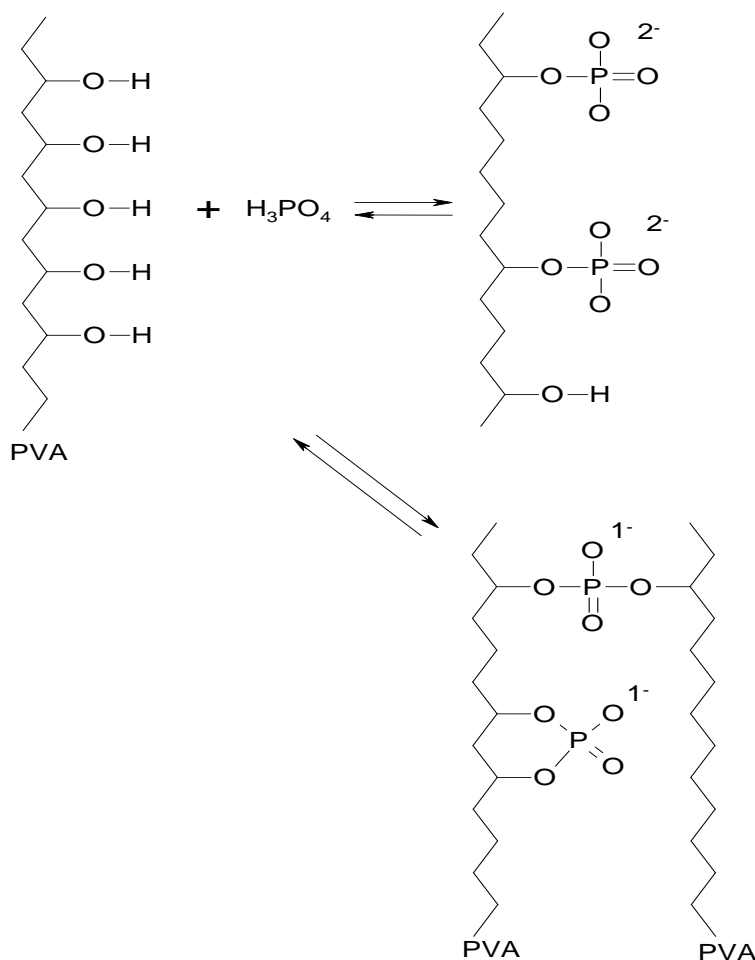


Abbildung 2.42:  
Reaktionsschema der  
PVA-Phosphorylierung  
mit Phosphorsäure. Die  
Phosphorylgruppen  
können sowohl über  
eine Bindungsstelle, als  
auch über zwei  
Bindungsstellen an eine  
PVA-Kette gebunden  
sein. Darüberhinaus  
können benachbarte  
PVA-Ketten verbrückt  
werden.

### 2.8.3 Einfluss des Vernetzungsgrades auf die transversale Diffusion der Phosphorylgruppen

Da die Polymerketten Schwingungen innerhalb einer Kette ausführen, vollziehen die Phosphorylgruppen, welche an diese Ketten chemisch gebunden sind, jene Schwingungen nach. Abbildung 2.43 veranschaulicht schematisch diesen Bewegungsmechanismus der Polymerketten.

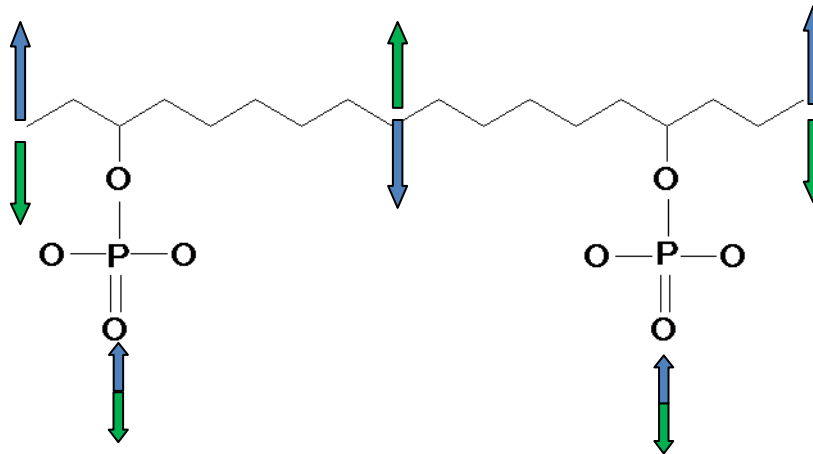


Abbildung 2.43: Schematische Darstellung einer möglichen Molekülschwingung der Polymerkette, bei der die äußeren Kettenenden in dieselbe Richtung schwingen, während die Kettenmitte in die entgegengesetzte Richtung schwingt. Die Phosphorylgruppen vollziehen den Bewegungsablauf gleichermaßen nach. Die OH-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Werden die Polymerketten miteinander über verbrückende Phosphoratome verknüpft, so werden die Schwingungsmöglichkeiten umso stärker eingeschränkt, je höher der Grad der Vernetzung ist.

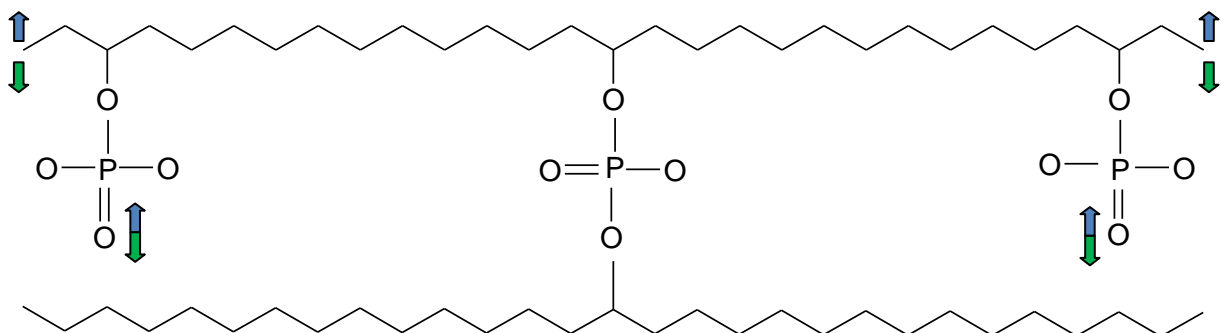


Abbildung 2.44: Schematische Darstellung einer eingeschränkten Molekülschwingung der Polymerkette, bei der die äußeren Kettenenden in dieselbe Richtung schwingen, während die Kettenmitte verbrückt ist. Die Phosphorylgruppen vollziehen den Bewegungsablauf gleichermaßen nach. Die OH-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

### 2.8.4 Löslichkeit von PVA in organischen Medien [12]

H<sub>2</sub>O stellt auf Grund seiner hohen Löslichkeit in Bezug auf PVA, das am häufigsten verwendete Solvens für PVA dar. Wegen der hohen Elektrophilie des Phosphors im 2,2,2-trichlorethyl-di-chlorophosphit, ist die Verwendung von H<sub>2</sub>O als Solvens allerdings ungeeignet, da die Hydroxylgruppen des Wassers sofort nukleophil mit dem Phosphit reagieren würden. Daher ist es notwendig ein Solvens zu finden, das eine adäquate Löslichkeit wie H<sub>2</sub>O bietet, aber keine Reaktionen mit dem eingesetzten Phosphit eingeht.

Tetrahydrofuran besitzt die Eigenschaft PVA zu lösen, jedoch nur in sehr begrenzten Mengen. Eine geringe Löslichkeit hat eine geringe Signalausbeute in der NMR-Spektroskopie zur Folge.

Die Kombination von N,N-Dimethyl-Acetamid mit Lithiumchlorid übernimmt die Wasserstoffbrückenbindung des Wassers und erreicht damit gleiche Löslichkeit des PVA's von 44g pro Liter Solvens. Darüberhinaus findet in Gegenwart von PVA keine Reaktion des Lösemittels mit dem Phosphit statt, da die Phosphorylierung der OH-Gruppen bevorzugt wird. Das Schema der Solvatisierung ist in Abbildung 2.45 dargestellt.

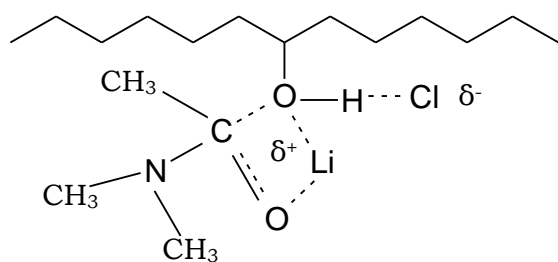


Abbildung 2.45: Schematische Darstellung der Solvatisierung von PVA durch ein Gemisch aus Dimethyl-Acetamid und LiCl [12]

### 2.8.3 Reaktionsschema der PVA-Phosphorylierung mit 2,2,2-trichlorethyl-di-chlorophosphit

Das Reaktionsschema mit 2,2,2-trichlorethyl-di-chlorophosphit verläuft im Hinblick auf das Produkt analog zur Reaktion, welche in Abbildung 2.42 dargestellt ist. Die Reaktion erfolgt jedoch auf Grund der starken Elektrophilie des Phosphors im Phosphit quantitativ, sofern die Stoffmenge an Phosphit nicht die Stoffmenge an PVA-Monomer-Einheiten übersteigt.

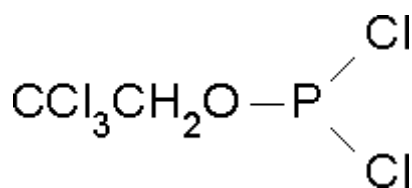


Abbildung 2.46: Strukturformel von 2,2,2-trichlorethyl-di-Chlorophosphit

In Abbildung 2.46 ist deutlich zu sehen, dass der Phosphor auf Grund seiner Chloratome nukleophile Substitutionsreaktionen stark begünstigt. Im Falle der Phosphorylierung des PVA's, reagieren die OH-Gruppen des Polymers nukleophil mit dem Phosphor, wobei ein Chlorid pro OH-Gruppe substituiert wird.

## 2.9 Nanokapselsynthese nach der Layer-by-Layer Methode [13]

Eine verbreitete Methode zur Herstellung von Nanokapseln stellt die Layer-by-Layer Methode dar. Das Hauptprinzip dieser Methode ist ein schichtweises Auftragen von Polyelektrolyten auf einen Kapselkern. Mit jeder Schicht wechselt dabei die Ladung des Elektrolyten. Besitzt das Templat beispielsweise anionische Valenzen, so wird mit der ersten Schicht ein Polykation aufgetragen. Nachdem die Kapseln vom überschüssigen Elektrolyten getrennt wurden, wird ein Polyanion auf die erste Schicht aufgetragen. Im dritten Schritt folgt wieder ein Polykation, usw.

Abschließend wird das Templat durch eine chemische Reaktion aus der Kapselhülle herausgelöst.

### Auftragen der ersten Polyelektrolytschicht

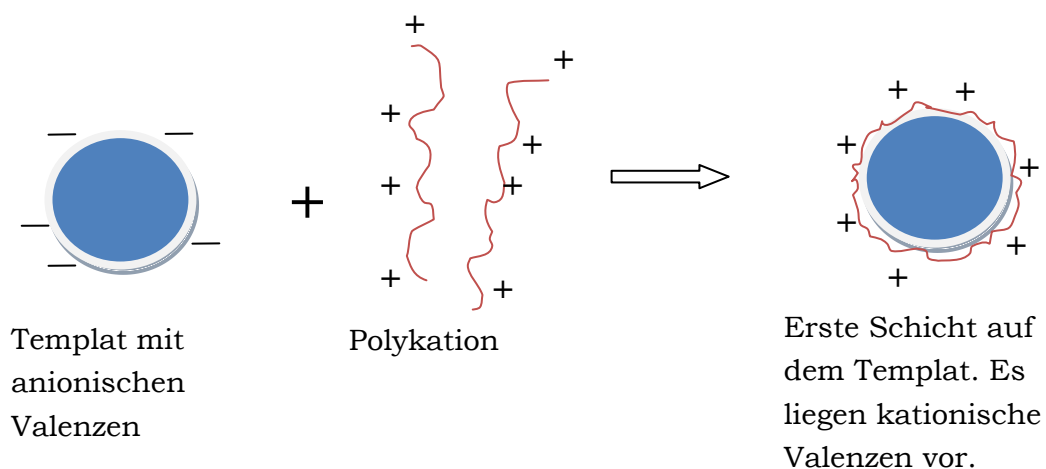


Abbildung 2.47: Schematische Darstellung der Layer-by-Layer Methode bei der ersten Beschichtung.



### Auftragen der zweiten Polyelektrolytschicht

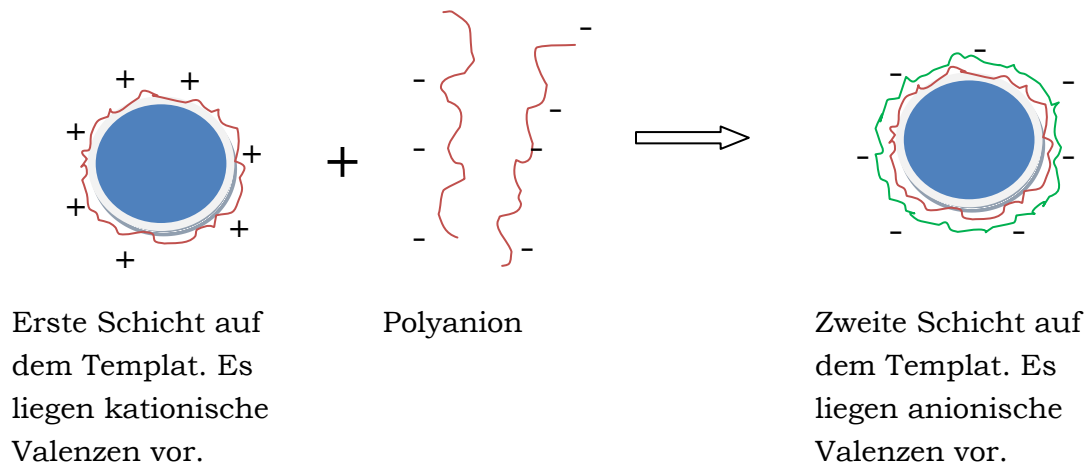


Abbildung 2.48: Schematische Darstellung der Layer-by-Layer Methode der zweiten Beschichtung.

### Auftragen der dritten Polyelektrolytschicht

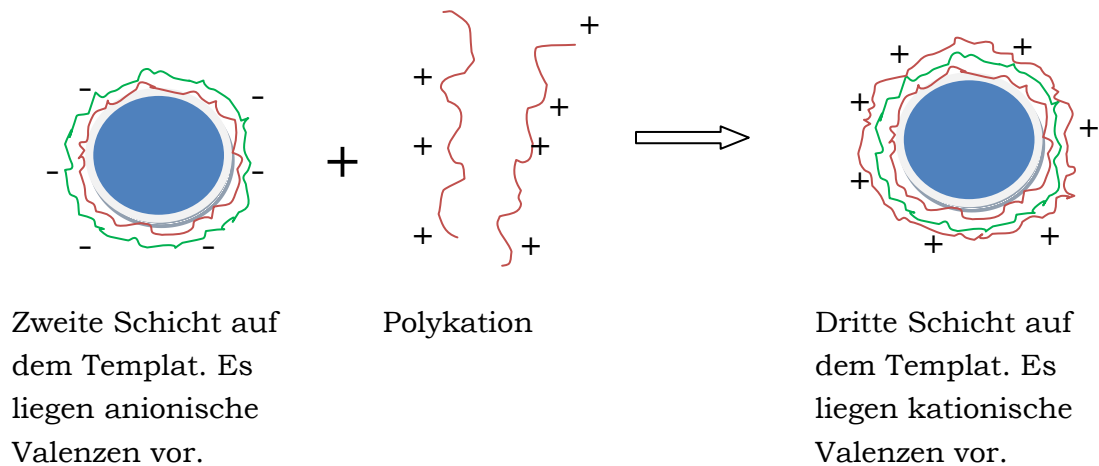


Abbildung 2.49: Schematische Darstellung der Layer-by-Layer Methode der dritten Beschichtung.

Das Auftragen der Schichten kann auf diese Weise beliebig wiederholt werden, bis die gewünschte Kapselgröße erreicht ist.

## Herauslösen des Templates

Besteht das Templat beispielsweise aus  $\text{SiO}_2$  lässt sich dieses durch eine chemische Reaktion mit HF wieder herauslösen. Die Multischichten bleiben dabei vollständig erhalten.

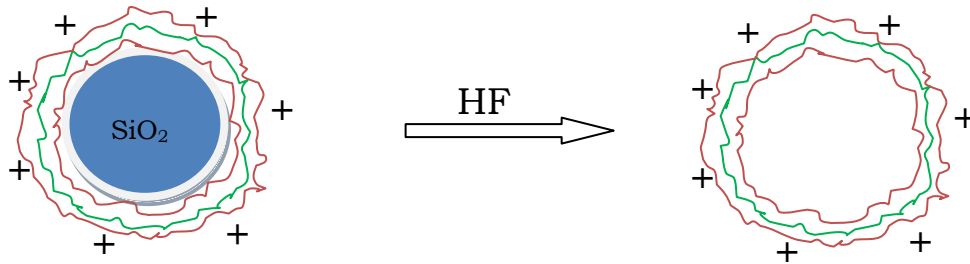


Abbildung 2.50: Schematische Darstellung des HerauslöSENS des Templates durch HF für den Fall, dass das Templat beispielsweise aus  $\text{SiO}_2$  besteht

## Magnetisches Markieren der Kapseln

Die Methode, mit der die Kapseln in dieser Arbeit magnetisch markiert wurden, lehnt im Hinblick auf die Wechselwirkungen der Polyelektrolyte mit unterschiedlichen Ladungsträgern an die Layer-by-Layer Methode an. Dabei werden die Nanopartikel mit einem Polyelektrolyten beschichtet, dessen Ladung jener Ladung auf der Kapseloberfläche entgegengesetzt ist.

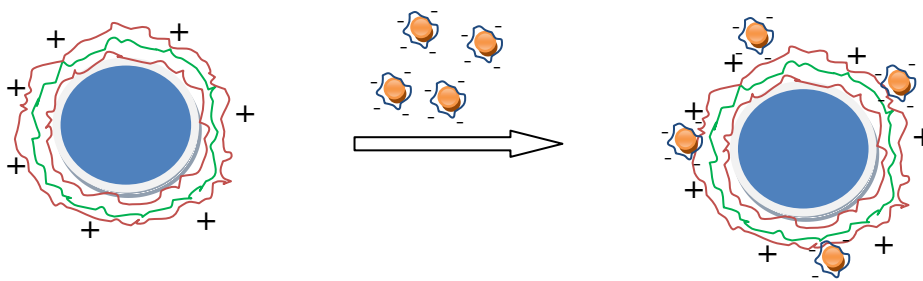


Abbildung 2.51: Schematische Darstellung der magnetischen Markierung der Kapseln mit beschichteten Nanopartikel (orange Punkte).

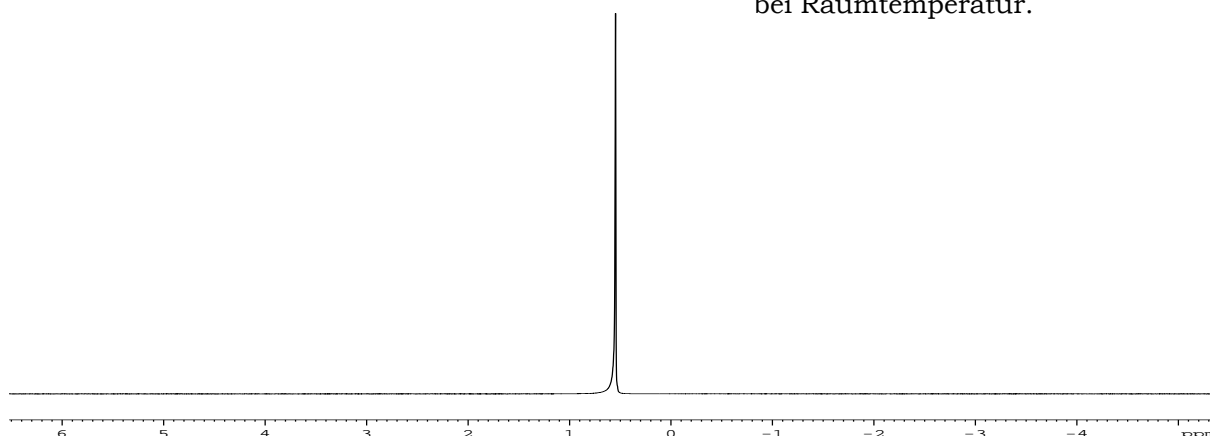
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Phosphorylierung von PVA mit Salpetersäure

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des folgenden Abschnittes wurden von Reaktionsgemischen erstellt, bei denen zunächst mittels Phosphorsäure Polyvinylalkohol phosphoryliert wurde. Um den Grad der Phosphorylierung und der Polymervernetzung zu variieren, wurde neben der Temperatur und der PVA-Konzentration das molare Verhältnis zwischen Monomereinheit und Phosphorsäure zu Reaktionsbeginn als Kriterium hinzugezogen, da der tatsächliche Phosphorylierungs- und Vernetzungsgrad experimentell nicht bestimmt werden konnte. Dennoch lassen sich dem phosphorylierten Polyvinylalkohol (kurz: PPVA) durch das molare Reaktionsverhältnis  $x/y$  ( $x$ =Monomer und  $y$ =Phosphorsäure) spektroskopisch eindeutige Tendenzen, im Hinblick auf die Struktur der Polymermatrix, durch die Signalbreiten und Intensitäten zuordnen.

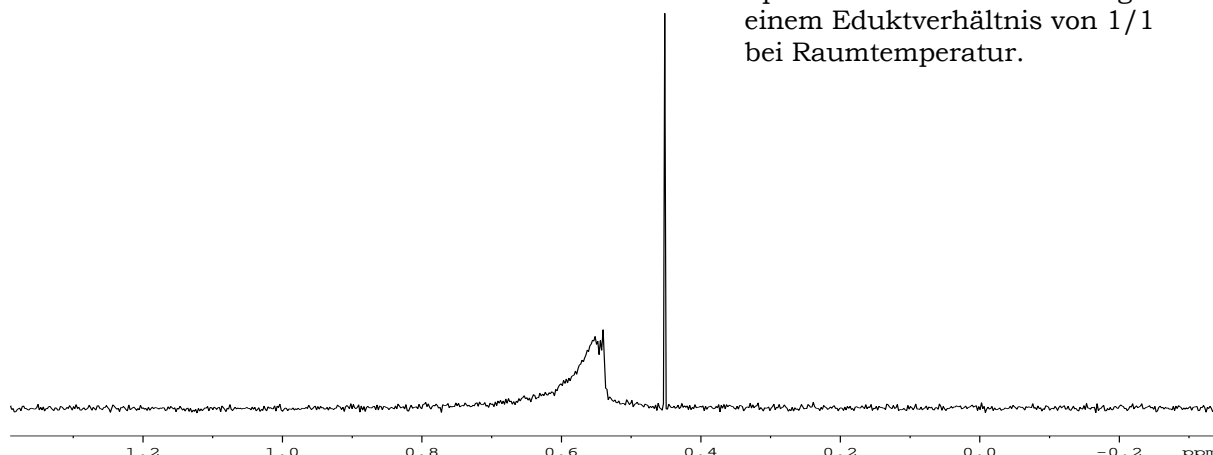
##### ***Spektrum 3.1: PPVA-1/1; 295K***

Abbildung 3.1:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur.



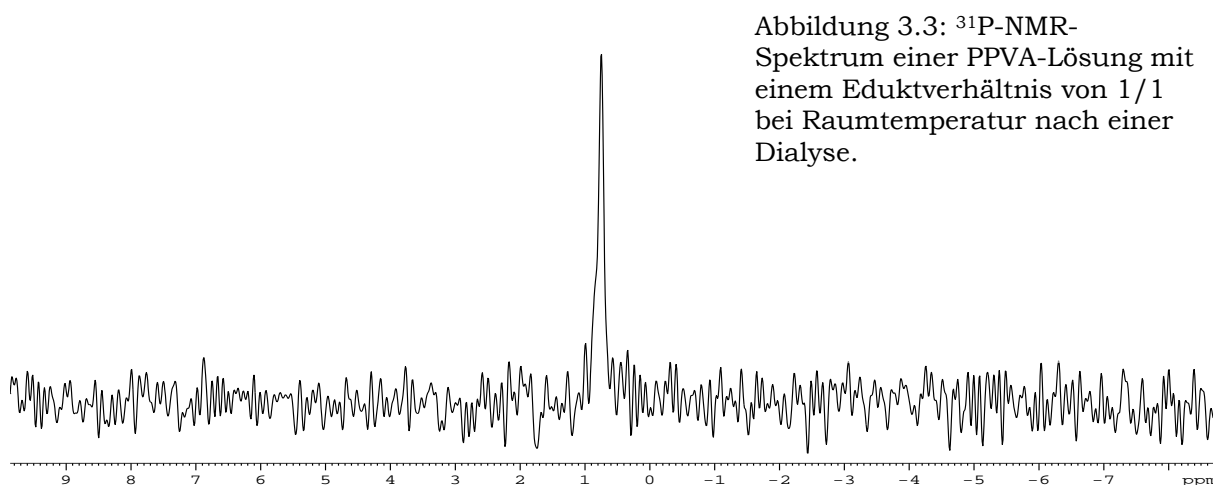
Spektrum 3.1 zeigt ein intensives Signal mit einer Halbwertsbreite von 0,5Hz. Dieses Signal ist dem Phosphorkern der Phosphorsäure zuzuordnen. Aufgrund der hohen Intensität sind andere Signale mit erheblich geringerer Intensität nicht zu sehen.

### ***Spektrum 3.2: PPVA-1/1; 295K***



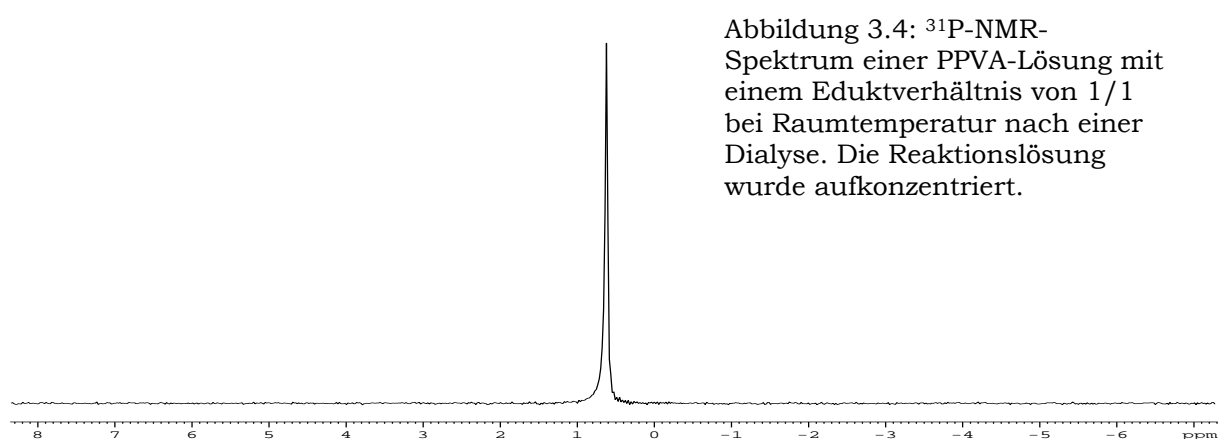
In Spektrum 3.2 sind zwei Signale zu beobachten. Das rechte Signal mit einer Halbwertsbreite von 0,5Hz ist der freien Phosphorsäure zuzuordnen, während das linke Signal mit einer Breite von 7Hz aus Phosphorkernen resultiert, welche an das PVA gebunden sind. Das rechte Signal kann aufgrund seiner Form und Breite zum einen aus einer Überlagerung verschiedener, einzelner Signale resultieren, es kann sich jedoch auch um eine Kernsorte handeln, bei der die Rotationsdiffusion durch mehrere chemische Bindungen stark eingeschränkt ist, wie es zum Beispiel bei verbrückenden Phosphoratomen der Fall ist.

### ***Spektrum 3.3: PPVA-1/1; 295K; nach Dialyse***



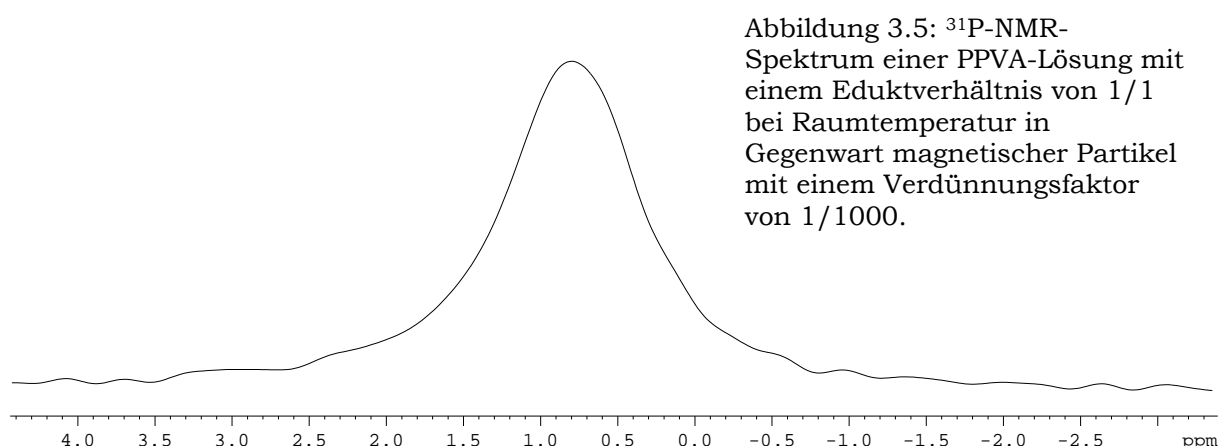
Um das Signal der freien Phosphorsäure zu eliminieren, wurde die Reaktionslösung dialysiert. In Spektrum 3.3 ist daher jenes Signal verschwunden. Zu sehen ist ein relativ schwaches Signal mit einer Halbwertsbreite von 19Hz. Aufgrund dieser Signalbreite können frei bewegliche, ungebundene Phosphorkerne bei Raumtemperatur als Ursache ausgeschlossen werden. Auch ein Anstieg der Viskosität, welcher ebenfalls eine Signalverbreiterung zur Folge hätte, liegt nicht vor, da durch den Vorgang der Dialyse die Viskosität in diesem Falle eher reduziert wird. Demzufolge ist das Signal jenen Phosphorkernen zuzuordnen, die an das Polymer gebunden sind. In welcher Form kann jedoch anhand dieses einzelnen Signals nicht verifiziert werden.

### ***Spektrum 3.4: PPVA-1/1; 295K; nach Dialyse; Lösung aufkonzentriert***



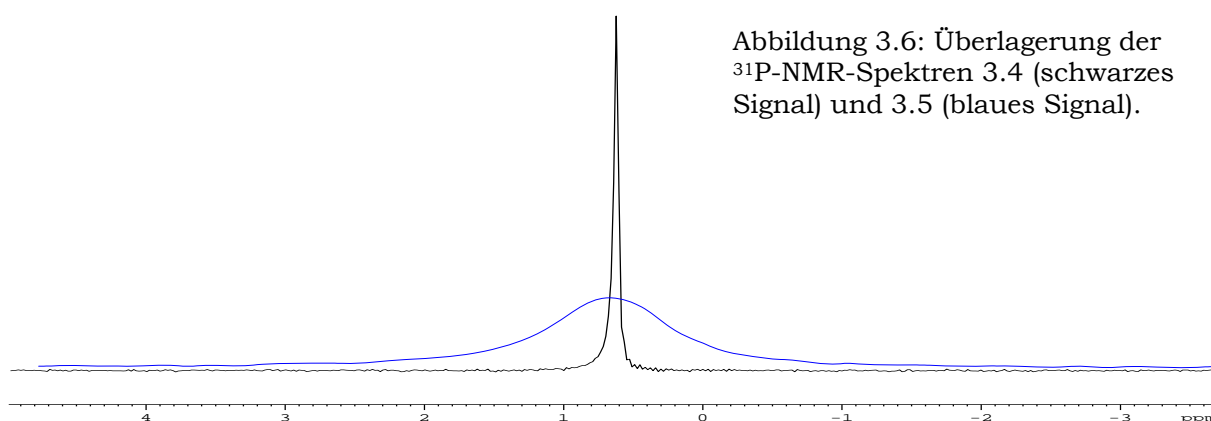
Im Hinblick auf partikelbedingte Signalverbreiterungen ist eine ausreichende Signalintensität vor der Partikelzugabe zweckmäßig. Zur Erhöhung der Signalintensität wurde die Reaktionslösung aus Spektrum 3.3 auf 35% des ursprünglichen Volumens mittels Destillation aufkonzentriert. Das Signal in Spektrum 3.4 hat an Intensität deutlich zugenommen und besitzt eine Halbwertsbreite von 10Hz.

### ***Spektrum 3.5: PPVA-1/1; 295K; mit Partikeln***



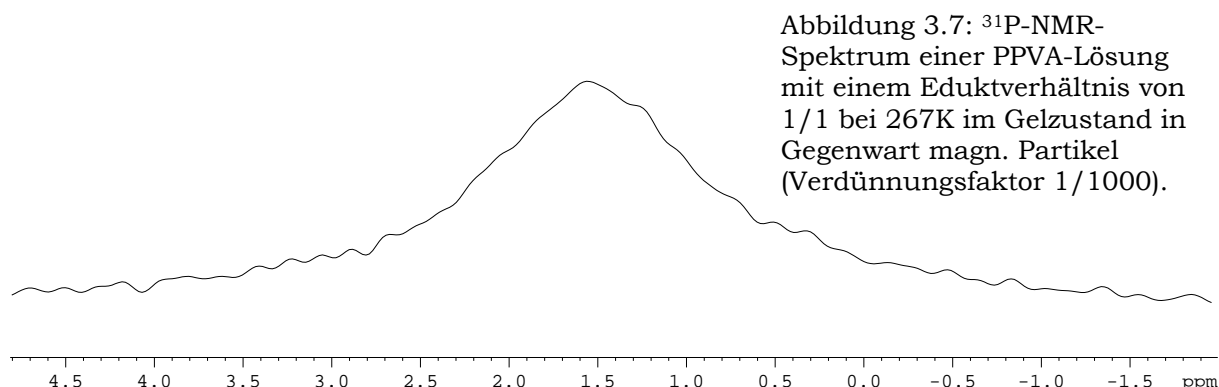
Nach Zugabe einer definierten Menge an magnetischen Nanopartikeln zur Reaktionslösung aus Spektrum 3.4, ist aufgrund des deutlich veränderten  $T_2^*$  in Spektrum 3.5 eine Signalverbreiterung um den Faktor 19 zu beobachten. Die Halbwertsbreite beträgt 190Hz. Das Signal besitzt einen symmetrischen Verlauf, was den Rückschluss zulässt, dass die an das Polymer gebundenen Phosphoratome noch eine laterale Beweglichkeit besitzen. Diese kann nur aus den Bewegungen des Polymers selbst resultieren.

### ***Spektrum 3.6: Überlagerung von Spektrum 3.4 mit Spektrum 3.5***



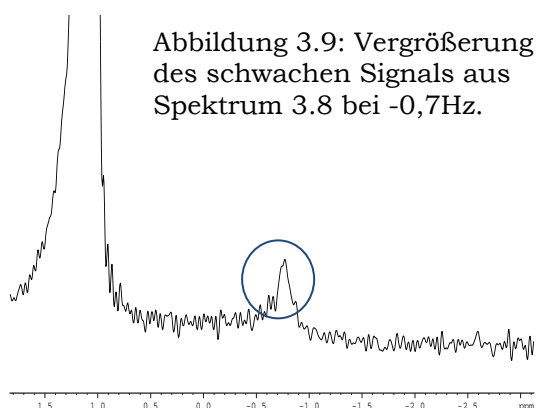
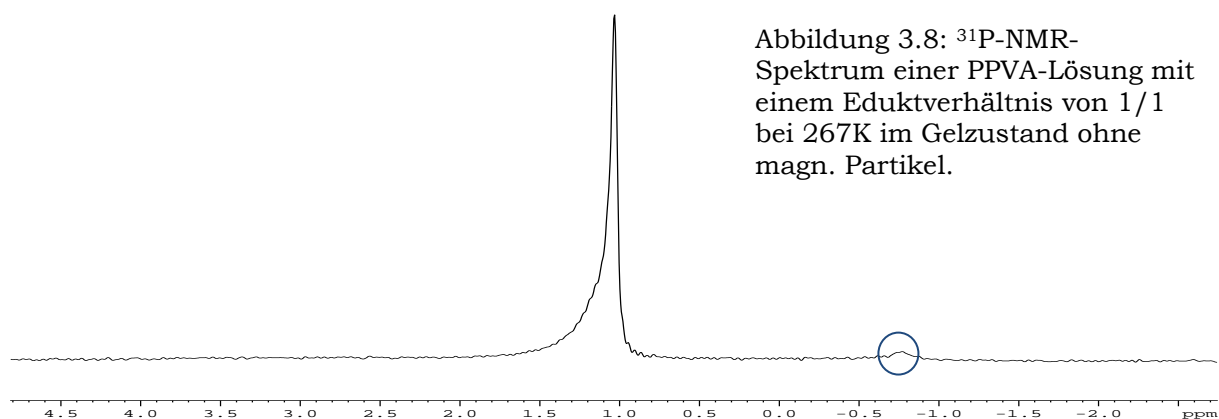
Der Einfluss der magnetischen Partikel auf die Signaltbreite wird durch den direkten Vergleich zwischen der PPVA-Lösung in Abwesenheit der Partikel und derselben PPVA-Lösung in Gegenwart der Partikel in Abbildung 3.6 deutlich. Die Skalierung beider Spektren ist dabei identisch.

### **Spektrum 3.7: PPVA-1/1; 267K (Gel); mit Partikeln**



Die verwendeten PPVA-Lösungen besitzen die Eigenschaft innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches den Zustand eines Gels einzunehmen. Da in einem solchen Zustand die transversale Diffusion der Polymere verschwindet, ist eine stärkere Signalverbreiterung zu erwarten. Diese Erwartung spiegelt sich in Spektrum 3.7 wider. Die Halbwertsbreite beträgt 280Hz und eine Signalasymmetrie deutet sich an. Den direkten Vergleich dieses Gels ohne Partikel, erhält man durch Spektrum 3.8.

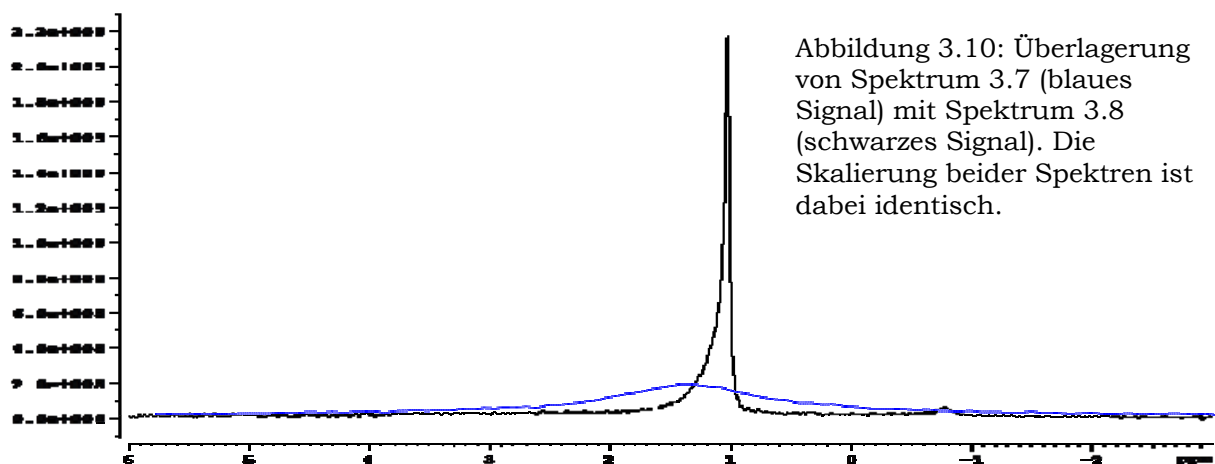
### **Spektrum 3.8: PPVA-1/1; 267K (Gel); ohne Partikel**



Das intensivere Signal besitzt eine Halbwertsbreite von 10Hz, das deutlich schwächere von 18Hz. Dieses ist möglicherweise auf verbrückte P-Kerne zurückzuführen oder auf eine temperaturbedingte Reduzierung der Rotationsdiffusion.

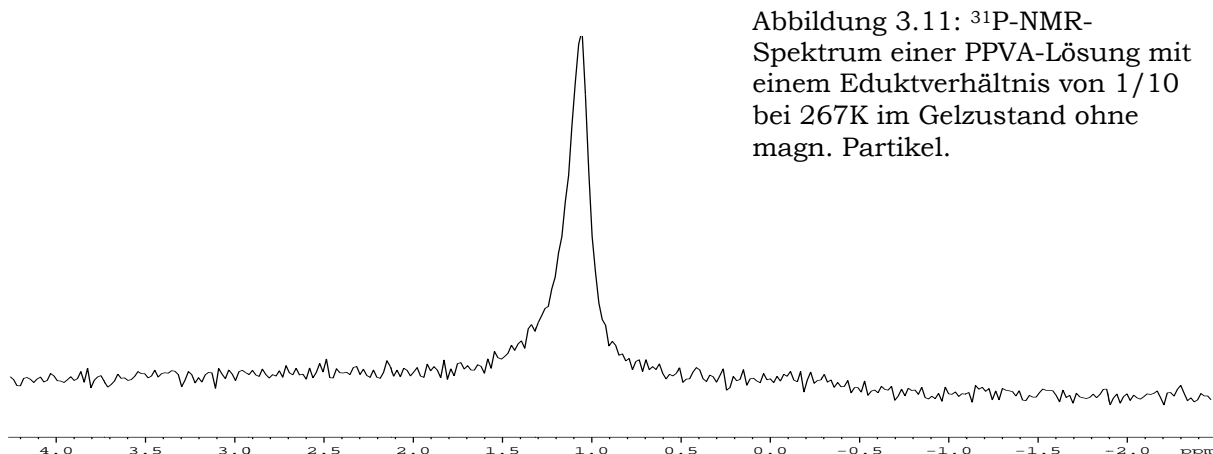
Um den Effekt der Signalverbreiterung deutlicher darzustellen, sind beide Spektren (3.7 und 3.8) gleich skaliert und übereinandergelegt in Spektrum 3.9 dargestellt.

### ***Spektrum 3.9: Überlagerung von Spektrum 3.7 mit Spektrum 3.8***



Da selbst im Gelzustand keine eindeutige Signalasymmetrie sichtbar wird, ist zu vermuten, dass die Polymerketten Schwingungen ausführen. Die Phosphorgruppen, die an jene Ketten chemisch gebunden sind, führen durch diese Schwingungen transversale Bewegungen aus, wodurch die Feldinhomogenitäten weitgehend ausgemittelt werden. Daher ist es zweckmäßig die Vernetzung innerhalb der Polymermatrix zu erhöhen, um diesem Effekt entgegenzuwirken.

### ***Spektrum 3.10: PPVA-1/10; 267K (Gel); ohne Partikel***

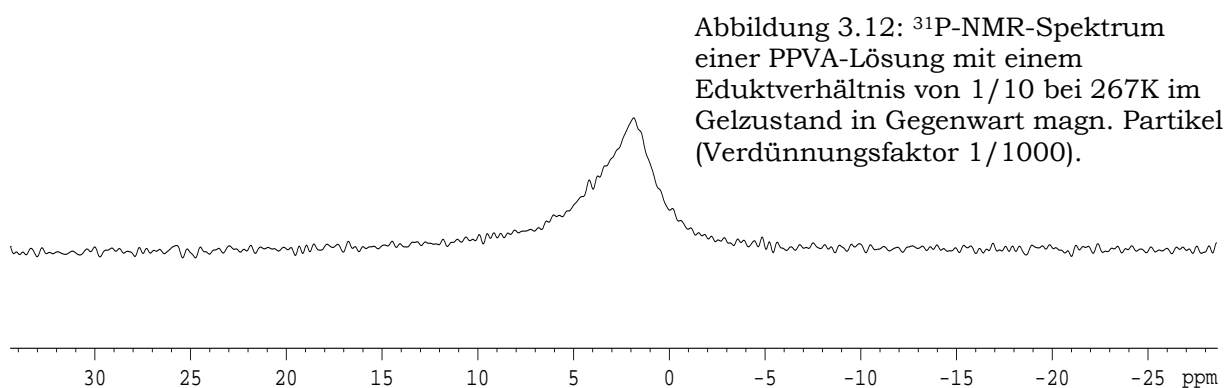




In Spektrum 3.9 besitzt das Signal eine Halbwertsbreite von 30Hz. Die symmetrische Signallinienform weist eindeutig darauf hin, dass auch im Gelzustand bei tieferen Temperaturen (267K) die Rotationsdiffusion der chemisch gebundenen Phosphorkerne ausreichend hoch ist, um den Anisotropietensor auszumitteln. Durch den Vergleich mit Spektrum 3.8 (10Hz) wird deutlich, dass eine Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration (Verhältnis Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/10$ ) eine stärkere Signalverbreiterung zur Folge hat. Eine Erhöhung der Polymervernetzung bedingt eine Verringerung der transversalen Diffusion der Polymermatrix und eine Erhöhung des Anteils an verbrückten Phosphorkernen.

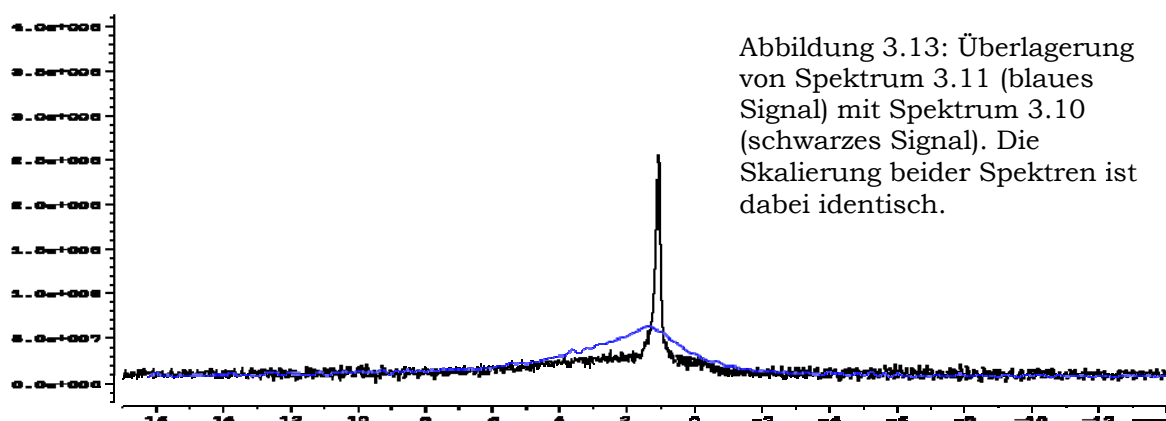
Durch die Zugabe der magnetischen Nanopartikel zeigt sich in Spektrum 3.11 eine deutliche Signalverbreiterung im Gelzustand von 579Hz. Die Signallinienform weist eine Asymmetrie, was auf eine starke Reduzierung der transversalen Diffusion der Phosphorkerne deutet. Diese ist offensichtlich geringer als beim Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  - Verhältnis von 1/1 (Spektrum 3.7). In beiden Fällen, abgesehen von der zugegebenen Menge an  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sind die Reaktionsbedingungen (Temperatur, PVA-Konzentration, Rührzeit und Rührgeschwindigkeit, Dialysebedingungen und Aufkonzentrieren des Lösungsvolumens nach Dialyse), Partikelkonzentrationen und Temperatur während der NMR-Messungen identisch. Daher ist der Vernetzungsgrad die entscheidende Größe, die diese beiden Polymersysteme unterscheidet.

### ***Spektrum 3.11: PPVA-1/10; 267K (Gel); mit Partikel***

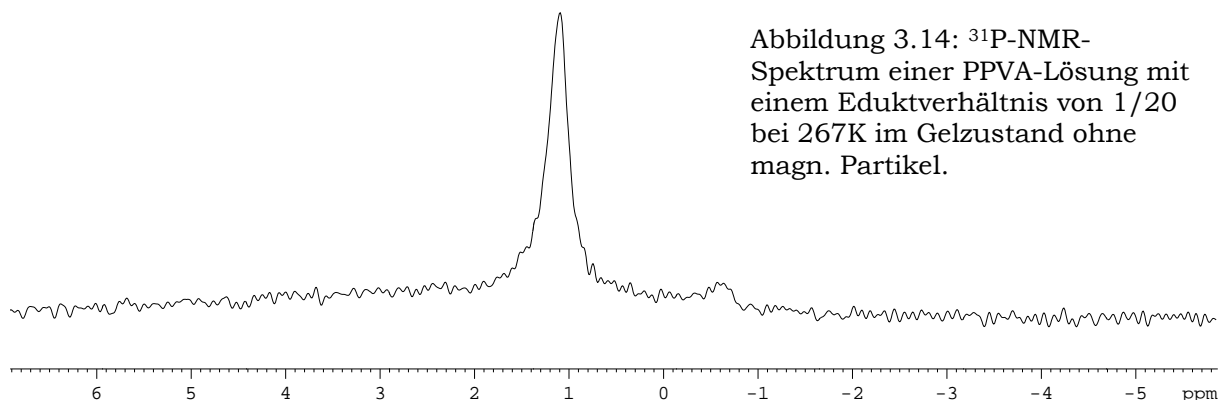


Da im Vergleich zu Spektrum 3.7 die Signalasymmetrie und die Signalbreite stärker ausgeprägt sind, ist zu vermuten, dass eine Erhöhung der Vernetzung der Polymerketten miteinander eine Verringerung der Schwingungen dieser Ketten bedingt. Die partikelbedingte Signalverbreiterung wird durch die Überlagerung beider Spektren (3.10 mit 3.11) In Spektrum 3.12 deutlich.

### ***Spektrum 3.12: Überlagerung von Spektrum 3.10 mit Spektrum 3.11***



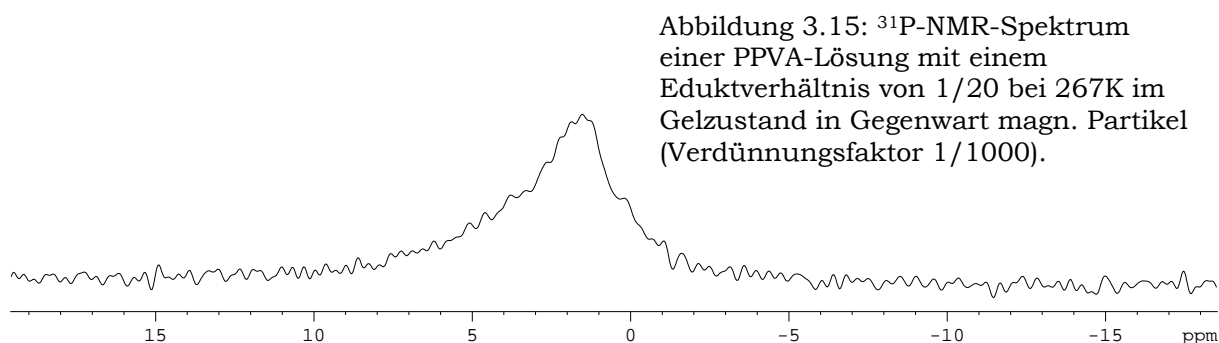
### ***Spektrum 3.13: PPVA-1/20; 267K (Gel); ohne Partikel***



Eine weitere Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration (Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  - Verhältnis = 1/20) führt ebenfalls zu einer weiteren Signalverbreiterung. Dies wird durch Spektrum 3.13 deutlich. Das symmetrische Signal bei 1,1ppm besitzt eine Halbwertsbreite von 42Hz und ist damit um 12Hz breiter als das Signal bei einem Eduktverhältnis von 1/10 und um 32Hz breiter als

bei einem Verhältnis von 1/1. Die Signallinienform ist ausreichend symmetrisch um einen relevanten Vergleich mit demselben Polymersystem in Gegenwart von Partikeln zu gewährleisten. Das deutlich schwächere und breitere Signal bei -0,5 ppm ist den verzweigten Phosphorkernen zuzuordnen.

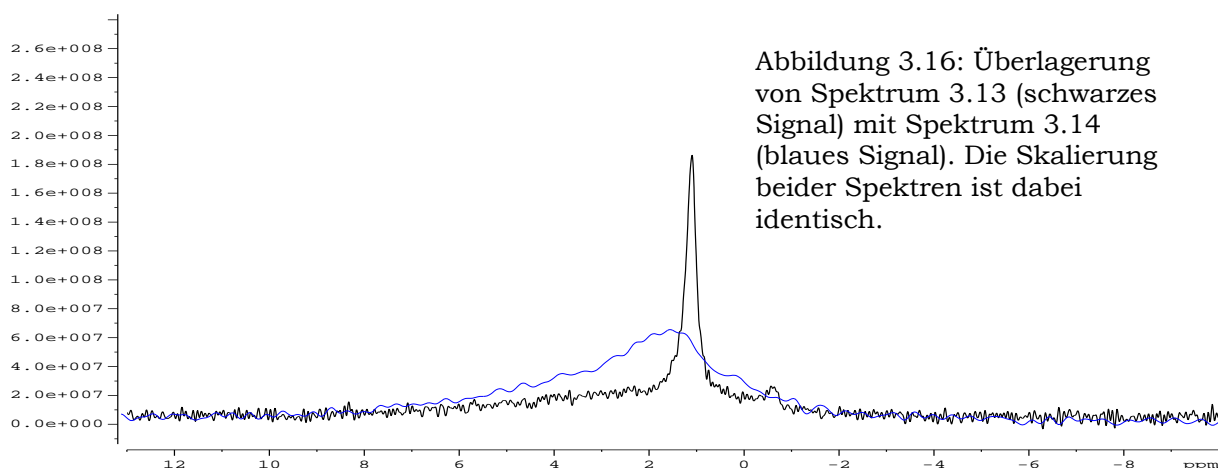
### ***Spektrum 3.14: PPVA-1/20; 267K (Gel); mit Partikel***



Durch die Zugabe der Partikel werden eine deutliche Signalasymmetrie und eine Signalverbreiterung erzeugt. In Spektrum 3.14 zeigt das Signal zur linken Seite einen sichtbar längeren Verlauf und besitzt eine Halbwertsbreite von 700Hz. Auch die Signalspitze weist eine Asymmetrie auf.

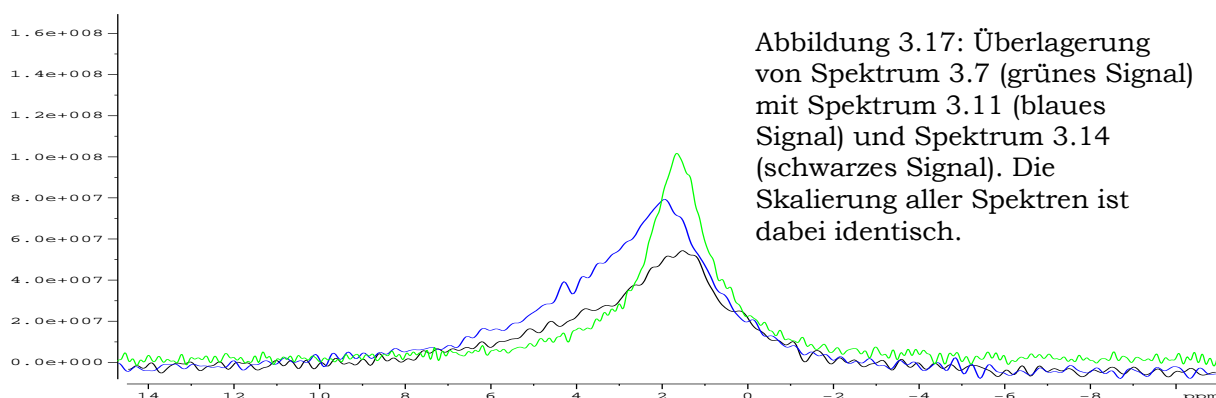
Durch den direkten Vergleich beider Spektren miteinander wird die Signaländerung noch deutlicher.

### ***Spektrum 3.15: Überlagerung von Spektrum 3.13 mit Spektrum 3.14***



Durch den Vergleich der Spektren 3.7, 3.11 und 3.14 wird in Spektrum 3.16 sichtbar, dass durch die Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration unter gleichen Bedingungen, die Erhöhung des Vernetzungsgrades zu einer Reduzierung der transversalen Diffusion der gebundenen Phosphorkerne führt. Diese ist in Spektrum 3.11 und 3.14 so gering, dass die berechneten Signalasymmetrien, die sich bei unterschreiten einer bestimmten Diffusionsgeschwindigkeit ausbilden, experimentell bestätigt werden können. Der Vergleich dieser drei Spektren verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Halbwertsbreite bei konstanter Partikelkonzentration und Temperatur aller drei Reaktionslösungen.

### ***Spektrum 3.16: Überlagerung von Spektrum 3.7 mit Spektrum 3.11 und mit Spektrum 3.14***



Eine weitere Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration erweist sich bei diesem Verfahren präparativ als schwierig, da auf Grund des pH-Wertes die Dialyseschläuche zur Entfernung der überschüssigen Säure ungeeignet sind.

Um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, ist in Spektrum 3.17 das Ergebnis einer erneuten PPVA- Reaktionslösung bei Raumtemperatur zu sehen. Das Verhältnis von Monomer zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beträgt 1 zu 20.

**Spektrum 3.17: PPVA-1/20; 298K; ohne Partikel**

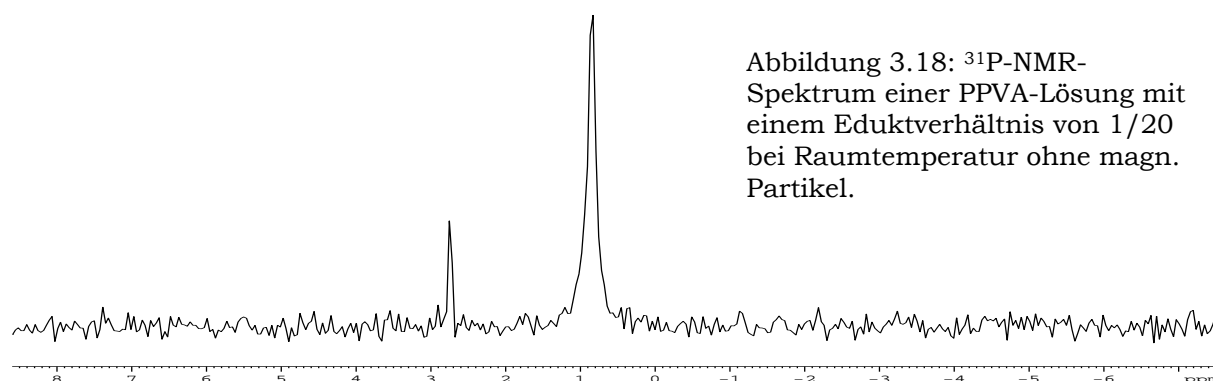


Abbildung 3.18:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei Raumtemperatur ohne magn. Partikel.

Das schwächere und schmalere Signal bei 2,8ppm entstammt der freien Phosphorsäure, da die Dialysezeit verringert wurde. Das breitere und intensivere Signal bei 0,9ppm mit einer Halbwertsbreite von 24Hz ist den gebundenen Phosphorkernen zuzuordnen und weist einen symmetrischen Verlauf auf.

**Spektrum 3.18: PPVA-1/20; 295K; mit Partikel**

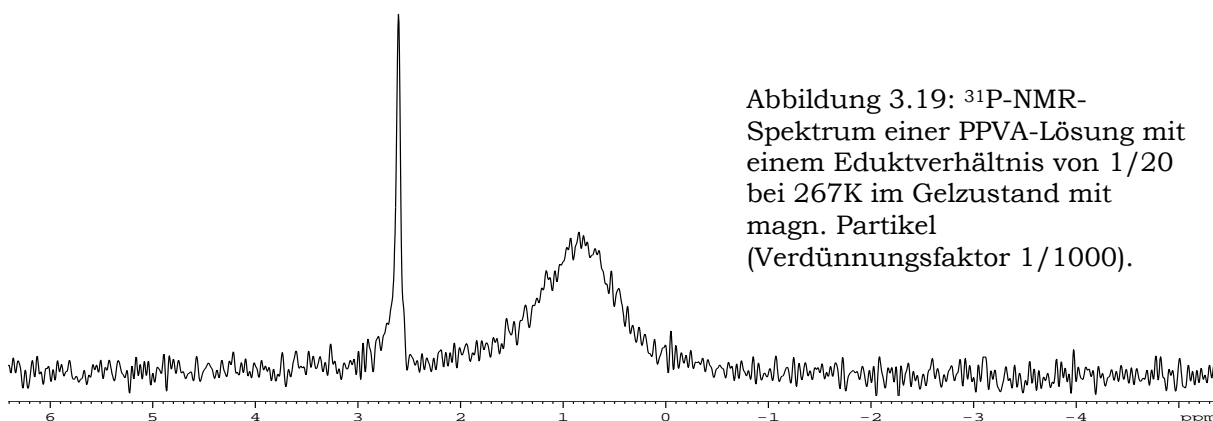
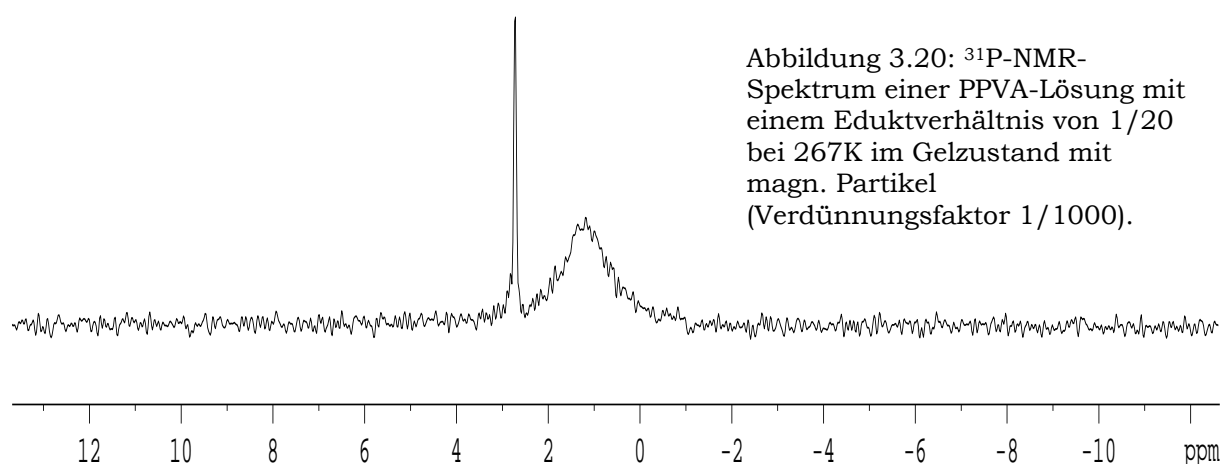


Abbildung 3.19:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei 267K im Gelzustand mit magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

In Gegenwart der Partikel wird durch den Vergleich der beiden Signale in Spektrum 3.18 deutlich, dass die transversale Diffusion der gebundenen Phosphorkerne (breites Signal bei 0,9ppm mit einer Halbwertsbreite von 110Hz), im Vergleich zur freien Phosphorsäure (schmales Signal bei 2,8ppm mit einer Halbwertsbreite von 12Hz), durch die Bindung an das PVA erheblich eingeschränkt ist. Durch den Vergleich von Spektrum 3.17 mit Spektrum 3.18 wird der direkte Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Signalbreite durch die Gegenwart magnetischer Partikel sichtbar.

**Spektrum 3.19: PPVA-1/20; 267K (Gel); mit Partikel**

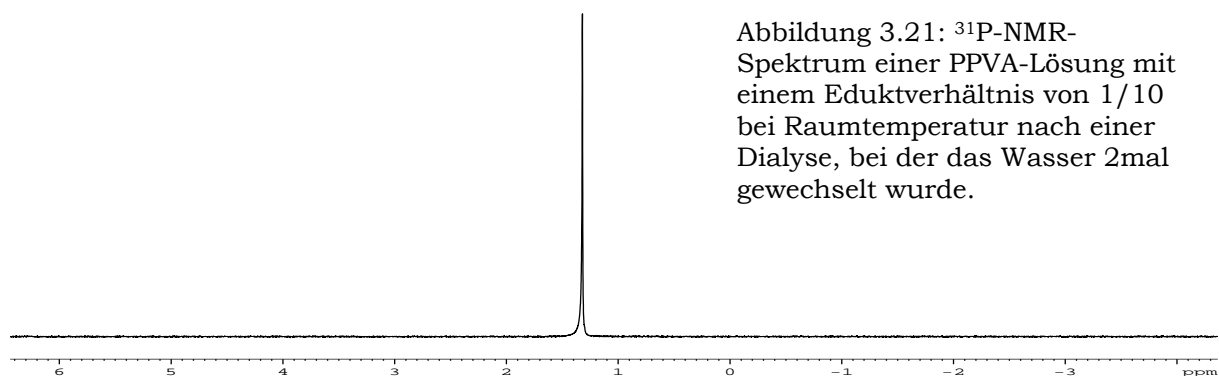


Spektrum 3.19 zeigt die Reaktionsmischung in Gegenwart magnetischer Partikel im Gelzustand. Die Signalbreite bei 1ppm hat sich im Vergleich zu Spektrum 3.18 weiter erhöht (Halbwertsbreite = 220Hz). Die Signallinienform weist einen asymmetrischen Verlauf auf. Durch die Halbwertsbreite von 16Hz des Signals der freien Phosphorsäure bei 2,8ppm wird deutlich, dass auch im Gelzustand sich die Diffusionsgeschwindigkeit nicht merklich verringert hat.

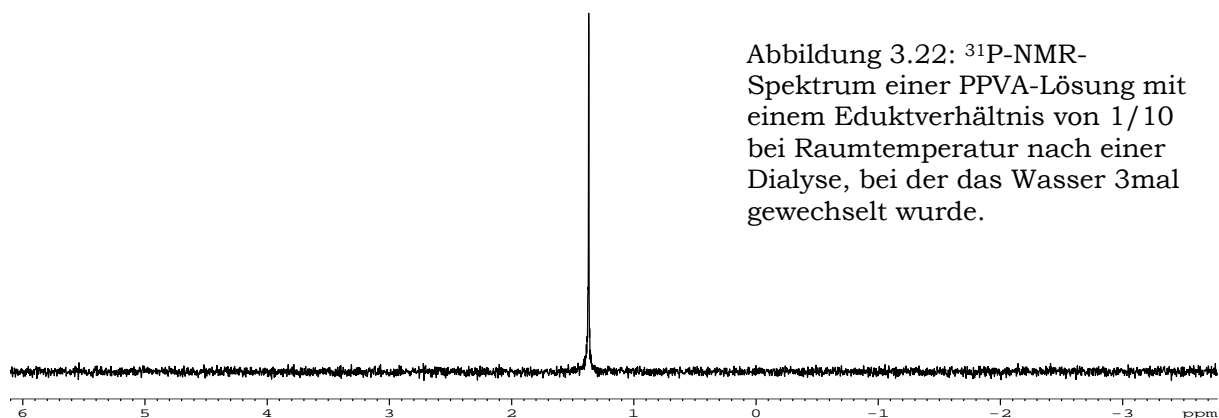
Das Ergebnis der Untersuchungen inwieweit sich die Dialysedauer und die Wassermenge der Dialyse auf die Menge an gebundenen Phosphorkernen auswirken, spiegelt sich in Spektrum 3.20 bis Spektrum 3.22 wider.

Dazu wurde nach jedem Wasserwechsel eine Probe der zu dialysierenden PPVA-Lösung entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Vergleich der Spektren 3.20 bis 3.22 und 3.23 bis 3.24 zeigt deutlich, dass aufgrund der abnehmenden Signalintensität die Menge an gebundenen Phosphorkernen mit jedem Wasserwechsel reduziert wird. Daher ist anzunehmen, dass in Gegenwart einer vergleichsweise großen Wassermenge durch den Anstieg des pH-Wertes vom stark sauren in den neutralen Bereich, die Rückreaktion der Veresterung bevorzugt wird.

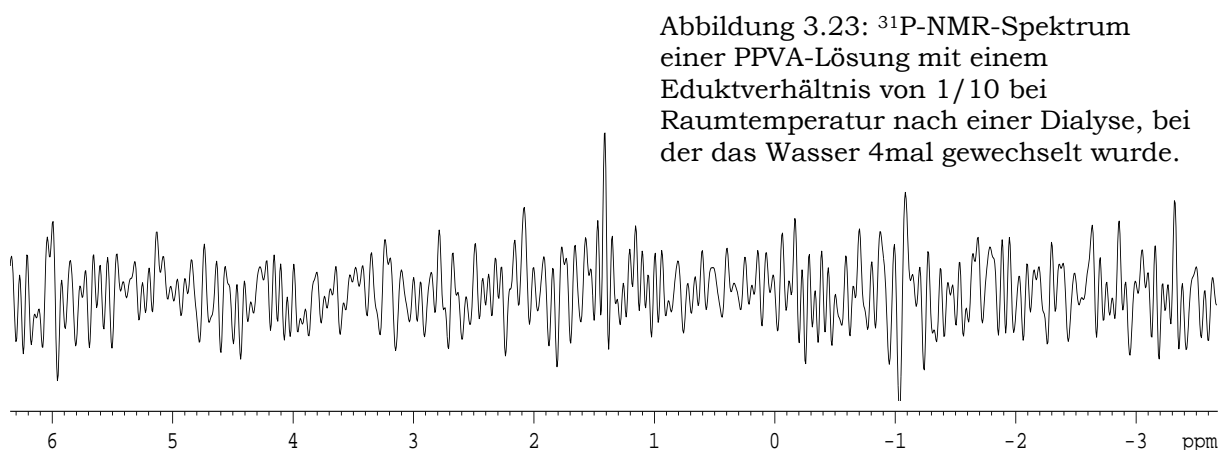
**Spektrum 3.20: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 2xWW; ohne Partikel**



**Spektrum 3.21: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 3xWW; ohne Partikel**



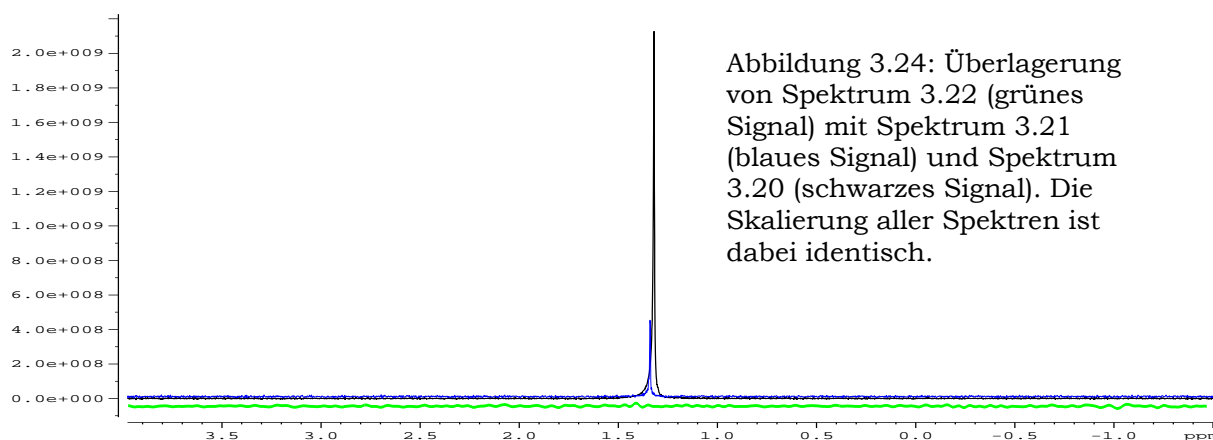
**Spektrum 3.22: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 4xWW; ohne Partikel**



Zur Verdeutlichung der Signalintensitätsabnahme sind die Spektren 3.20 bis 3.22 sowohl in der Y-Skalierung, als auch in der X-Skalierung identisch übereinandergelegt in Abbildung 3.24 dargestellt.

Das schwarze Signal ist jener PPVA-Lösung zuzuordnen, bei der das Dialysewasser (Volumen: 5Liter) zweimal gewechselt wurde. Bereits durch einen weiteren Wasserwechsel wird durch das Signal in der blauen Farbe deutlich, dass ein großer Anteil der gebundenen Phosphorgruppen mit dem Dialysewasser aus der PPVA-Lösung entfernt wurde. Das grüne Signal, welches zur besseren Übersicht unter die Basislinie der anderen Signale gelegt wurde, zeigt in Relation zu den Intensitäten der anderen beiden Spektren kein Signal mehr.

### ***Spektrum 3.23: Überlagerung von Spektrum 3.20 bis Spektrum 3.22***



Aus Gründen der Reproduzierbarkeit zeigen die Spektren 3.24 und 3.25 das Resultat eines erneuten PPVA-Ansatzes, welcher dialysiert wurde. Die Ergebnisse sind mit denen aus Spektrum 3.20 bis 3.22 vergleichbar.



**Spektrum 3.24: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 3xWW; ohne Partikel**

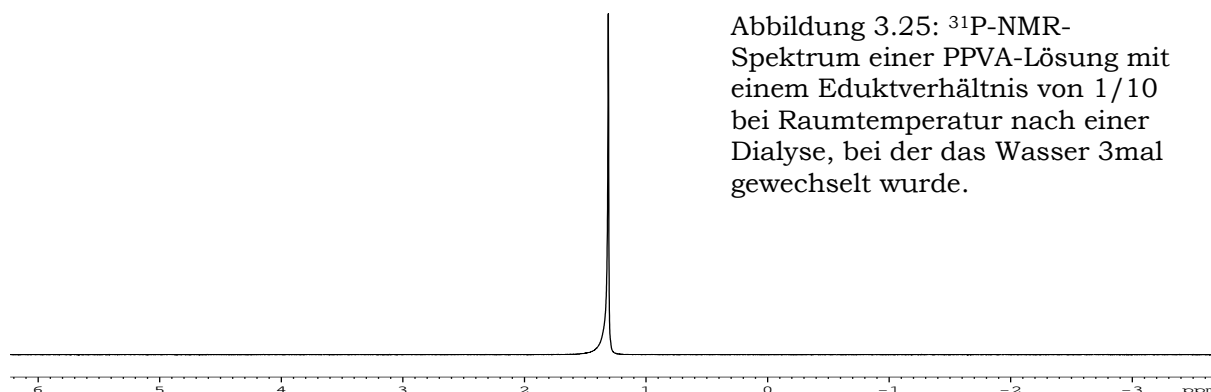


Abbildung 3.25:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 3mal gewechselt wurde.

**Spektrum 3.25: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 4xWW; ohne Partikel**

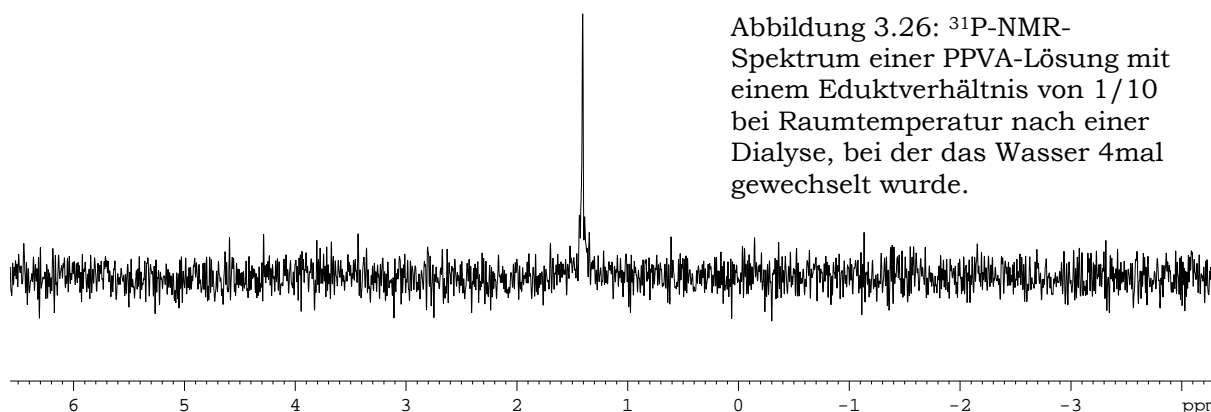


Abbildung 3.26:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 4mal gewechselt wurde.

Um die Signalausbeute zu verbessern, wird die dialysierte PPVA-Lösung aus Spektrum 3.20 mittels Vakuumdestillation auf 35% des ursprünglichen Lösungsvolumens aufkonzentriert. Der Anstieg der Signalintensität ist in Spektrum 3.21 im Vergleich zu Spektrum 3.20 deutlich zu erkennen.

**Spektrum 3.26: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 4xWW; ohne Partikel; Lösung aufkonzentriert**

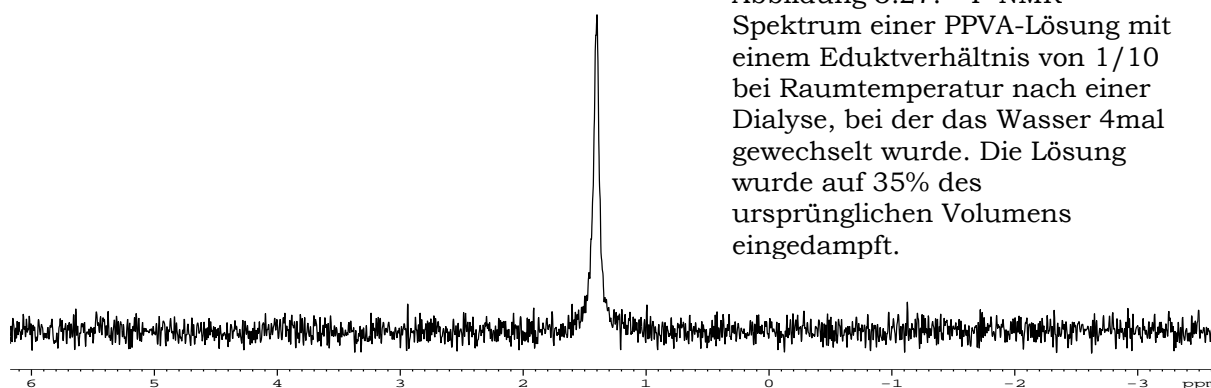


Abbildung 3.27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 4mal gewechselt wurde. Die Lösung wurde auf 35% des ursprünglichen Volumens eingedampft.

Die PPVA-Lösung, welche auf 35%Vol. durch Destillation aufkonzentriert wurde und in Spektrum 3.26 dargestellt ist, wurde mit Partikeln vermengt. Das Resultat zeigt in Spektrum 3.27 ein verbreitertes, symmetrisches Signal mit einer Halbwertsbreite von 45Hz. Die vergrößerte Darstellung in Spektrum 3.28 zeigt auch in Gegenwart der Partikel ein symmetrisches Signal.

***Spektrum 3.27: PPVA-1/10; 298K; nach Dialyse; 4xWW; mit Partikel; Lösung aufkonzentriert***

Abbildung 3.28:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum derselben Lösung aus Abbildung 3.27 allerdings mit Partikeln (Verdünnungsfaktor 1/10000)

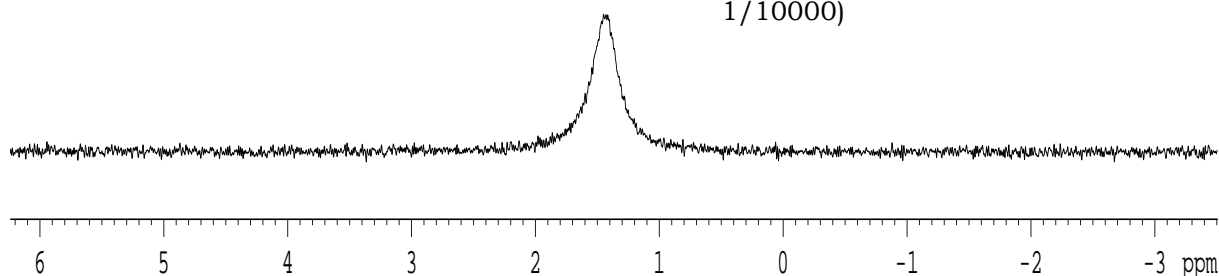
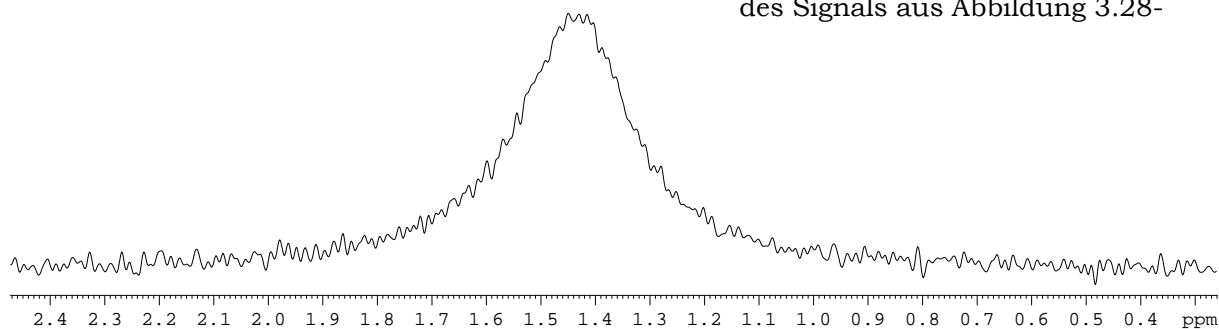


Abbildung 3.29: Vergrößerung des Signals aus Abbildung 3.28-

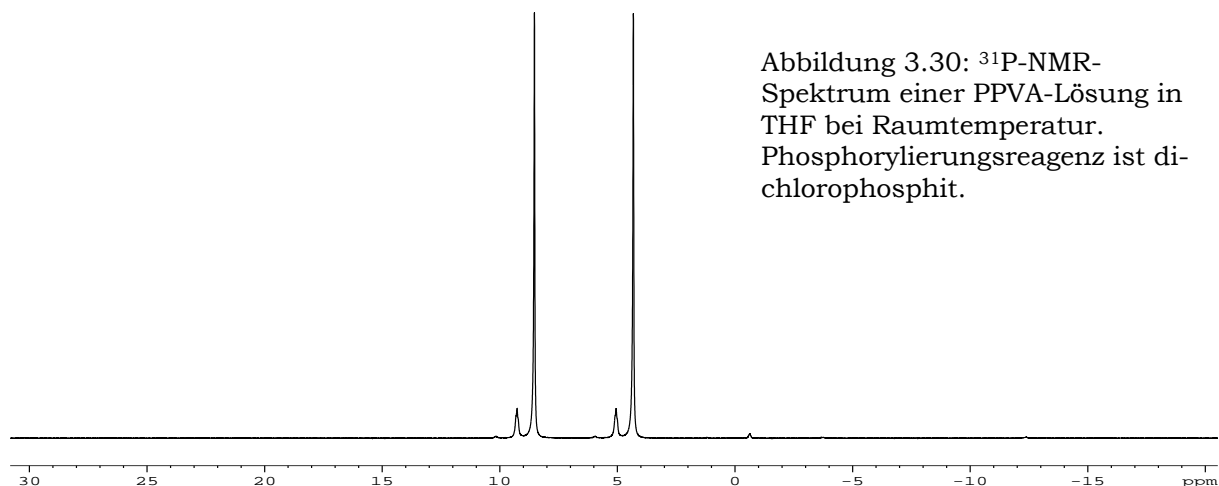


### 3.2 Phosphorylierung von PVA mit tri-chlorethyl-di-Chloro-phosphit

Um die magnetischen Streufelder der Nanopartikel in einem Spektrum darzustellen, ist es zwingend erforderlich ein Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, das es ermöglicht auch geringfügige Änderungen im Signallinienverlauf zu erkennen. Des Weiteren ist es zweckmäßig die Partikelkonzentration zu variieren, da eine hohe Konzentration das Signal stärker verbreitert, jedoch eine erhöhte Partikeldichte den Effekt der Ausmittlung durch die betrachteten Spins begünstigt. Eine geringere Konzentration wirkt diesem Effekt zwar entgegen, jedoch verringert sich ebenfalls die Signalbreite. Die geeignete Partikelkonzentration kann nur dann experimentell ermittelt werden, wenn in einer konstanten und reproduzierbaren PPVA-Matrix die Konzentration an magnetischen Partikeln desselben Typs und derselben Größe variiert wird.

Die NMR-Spektren des folgenden Abschnittes zeigen eindeutig, dass tri-chlorethyl-di-chloro-phosphit ein geeignetes Reagenz zur Phosphorylierung von PVA darstellt um den Anforderungen, welche sich aus der Problemstellung ergeben, gerecht zu werden. Die Phosphorylierung erfolgt quantitativ (sofern die Stoffmenge des Phosphits nicht die Stoffmenge an Monomereinheiten übersteigt), so dass hierdurch eine Dialyse entfällt und eine Reproduzierbarkeit bei konstanten Reaktionsbedingungen gegeben ist.

#### ***Spektrum 3.28: PVA in THF + Phosphit; 298K;***



In Spektrum 3.28 ist zu sehen, dass das Signal/Rausch-Verhältnis im Vergleich zu den vorangegangenen Spektren deutlich verbessert wurde. Es sind zweimal ein intensives, ein schwächeres und ein sehr schwaches Signal zu beobachten. Durch den Vergleich der Halbwertsbreiten dieser Signale ist anzunehmen, dass das intensive Signal bei 4,2ppm und 8,5ppm den Phosphorkernen, die über eine Bindungsstelle an das PVA gebunden sind, zuzuordnen ist. Die Polymer-verbrückenden Phosphorkerne erzeugen aufgrund der eingeschränkten Rotationsdiffusion ein etwas breiteres Signal, welches jenem bei 5,1ppm und 9,3ppm zuzuordnen ist. Bei Phosphorkernen, welche über zwei benachbarte OH-Gruppen einer einzigen Polymerkette an das PVA gebunden sind, ist die Rotationsdiffusion noch weiter eingeschränkt. Diese Signale sind bei 5,9ppm und 10,3ppm zu finden.

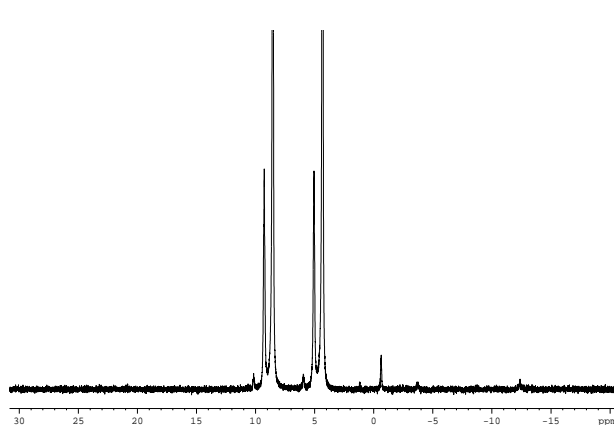


Abbildung 3.31: Vergrößerung von Abbildung 3.30.

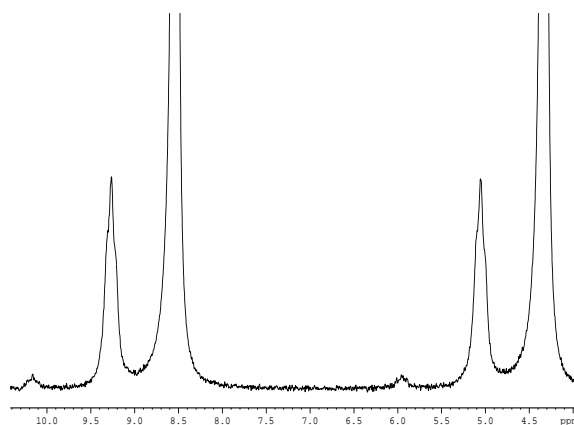


Abbildung 3.32: Vergrößerung von Abbildung 3.30.

Da dasselbe Signalmuster exakt zweimal vorzufinden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein tautomeres Gleichgewicht handelt, welches in folgender Abbildung dargestellt ist:

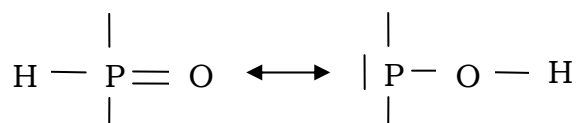
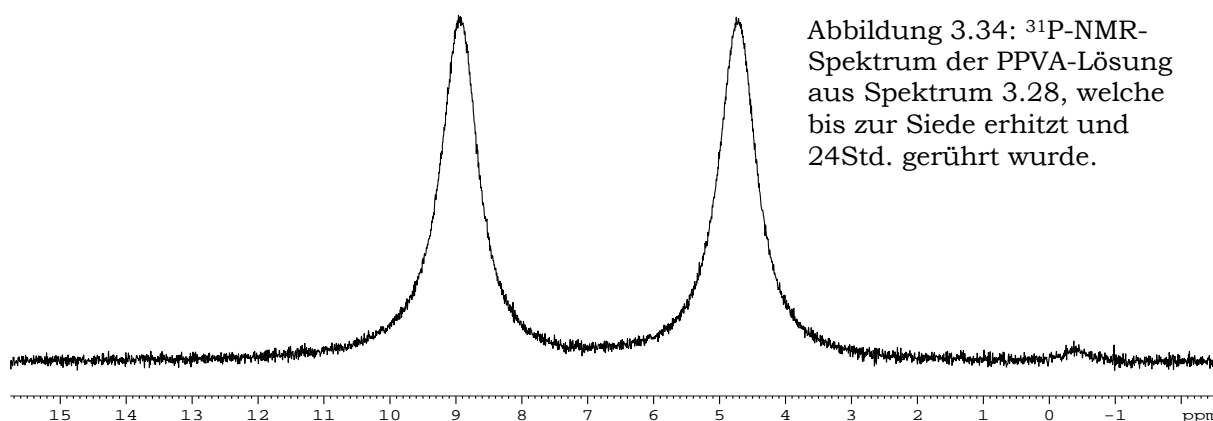


Abbildung 3.33 Tautomeres Gleichgewicht, auf Grund dessen das Signalmuster im NMR-Spektrum exakt zweimal zu sehen ist.

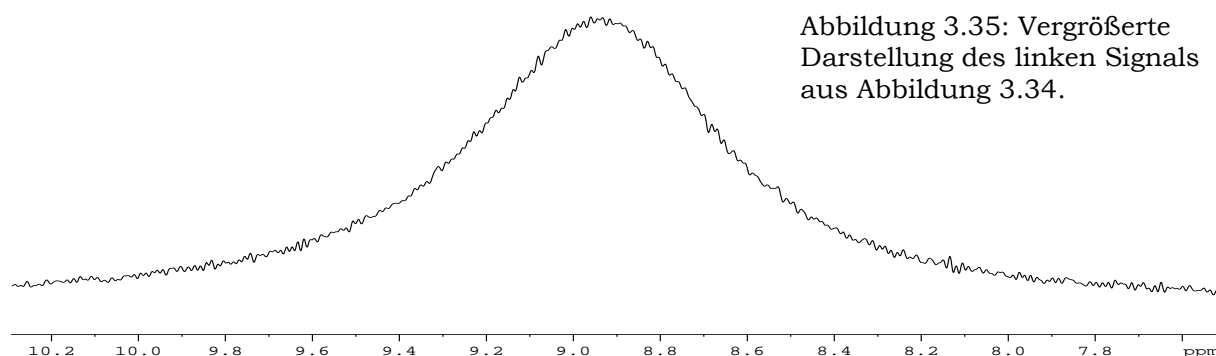
Da jeweils drei Signale in Spektrum 3.28 relativ dicht beieinander liegen, liegt es nahe, dass eine partikelbedingte Signalverbreiterung zu einer Überlagerung dieser Signale führen würde. Eine Aussage über die Herkunft einer möglichen Signalasymmetrie kann in einem solchen Falle nicht exakt getroffen werden, da sowohl die Überlagerung selbst, als auch die Streufelder als Ursache in Frage kommen.

### ***Spektrum 3.29: PVA in THF + Phosphit; 298K; nach Erhitzen und 24stündigem Rühren bei RT***



Die Reaktionslösung, welche in Spektrum 3.28 dargestellt ist, wurde bis zum Siedepunkt erhitzt und 24 Stunden gerührt. Das Resultat wird in Spektrum 3.29 deutlich. Die ursprünglichen Signalmuster, welche aus drei einzelnen Signalen bestanden, liegen nun als zwei verbreiterte Signale vor. Die Halbwertsbreite beider Signale beträgt 124Hz. Die Signalbereiche liegen zwischen 4ppm bis 5,5ppm und 8ppm bis 10ppm. Dieser Bereich ist identisch mit den jeweiligen Signalmustern aus Spektrum 3.28. Die Signalspitzen liegen bei jeweils 4,5ppm und 9ppm. Dieser Bereich liegt genau zwischen den beiden jeweiligen Signalen aus Spektrum 3.28. Es ist daher anzunehmen, dass durch die Temperaturerhöhung die Anzahl an verbrückten Phosphoratomen zugenommen hat. Um den gleichen Betrag ist die Anzahl der Phosphoratome, welche über eine Bindungsstelle an das PVA gebunden sind, reduziert worden. Die Tautomerie ist auch hier zu erkennen. Die temperaturbedingten Unterschiede zwischen Spektrum 3.28 und Spektrum 3.29 machen deutlich, dass in Abhängigkeit von der Struktur der

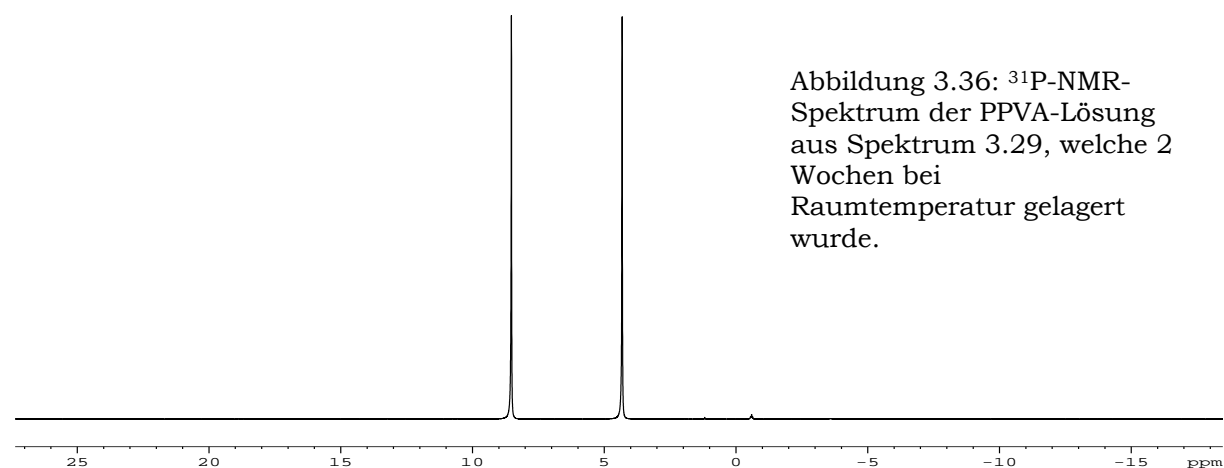
Polymermatrix eine weitere Vernetzung der Polymerketten untereinander stattfindet.



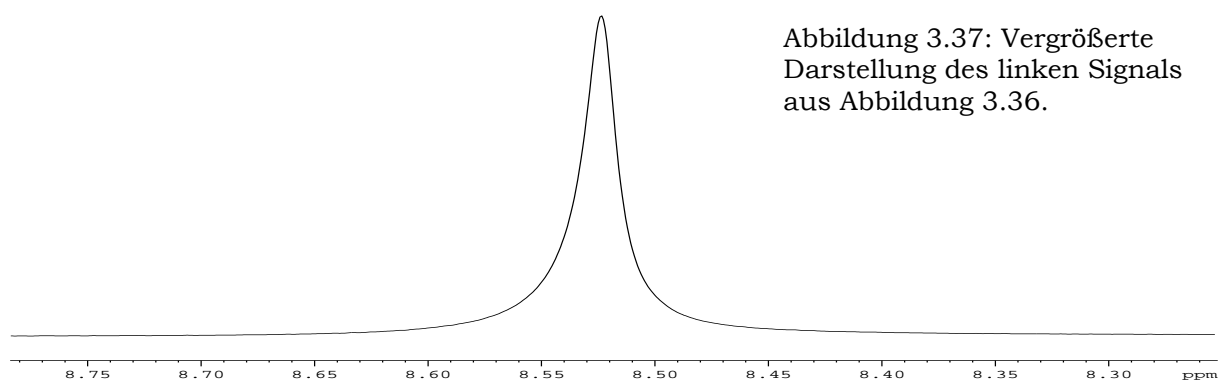
Die Vergrößerung des linken Signals aus Spektrum 3.29 zeigt einen symmetrischen Verlauf. Die Halbwertsbreite von 124Hz ist für einen Vergleich mit einer partikelhaltigen Lösung jedoch ungeeignet.

Um zu verifizieren, ob und inwieweit sich die Vernetzung mit der Zeit ändert, ist diese Reaktionslösung nach zwei Wochen bei Raumtemperatur erneut NMR-spektroskopisch untersucht wurden. In Spektrum 3.30 sind zwei schmale Signal mit einer Halbwertsbreite von jeweils 3,3Hz bei 4,3ppm und 8,25ppm zu sehen.

### ***Spektrum 3.30: PPVA-Lösung aus Spektrum 3.29 nach 2 Wochen***



Die Signalverbreiterung aus Spektrum 3.29, welche aus der Polymervernetzung resultiert, ist nicht zu erkennen.



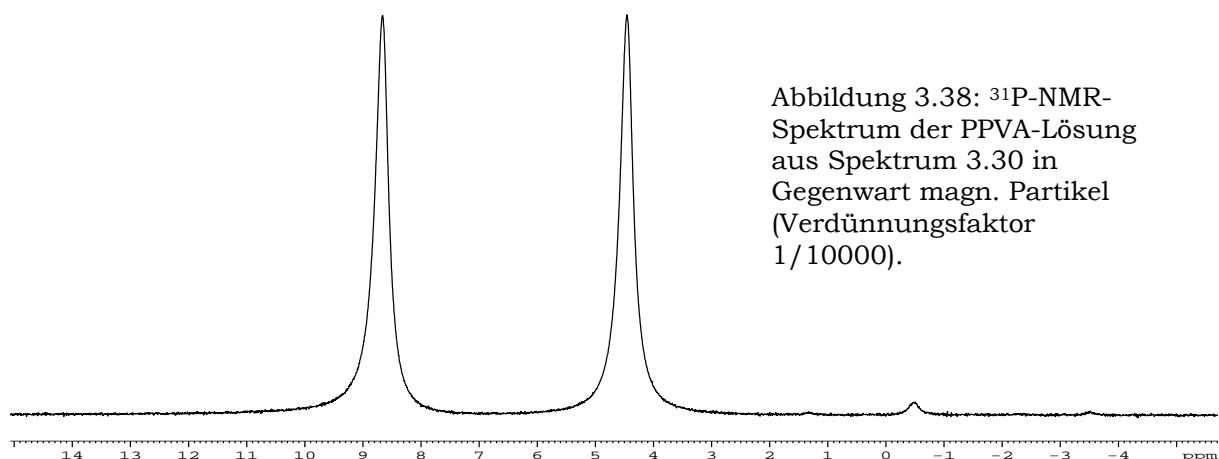
Auch in der vergrößerten Darstellung ist ein symmetrisches Signal zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der Vernetzung um einen reversiblen Prozess handelt, bei dem in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit jeweils die kinetisch oder thermodynamisch bevorzugte Struktur des Polymersystems vorliegt.

Auf Grund der Signalsymmetrie und der relativ geringen Signalbreite von 3,3Hz ist dieses den Phosphorylgruppen zuzuordnen, welche über eine Bindung an das PVA gebunden sind.

Dieses System erfüllt alle Voraussetzungen um die Gegenwart magnetischer Partikel NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

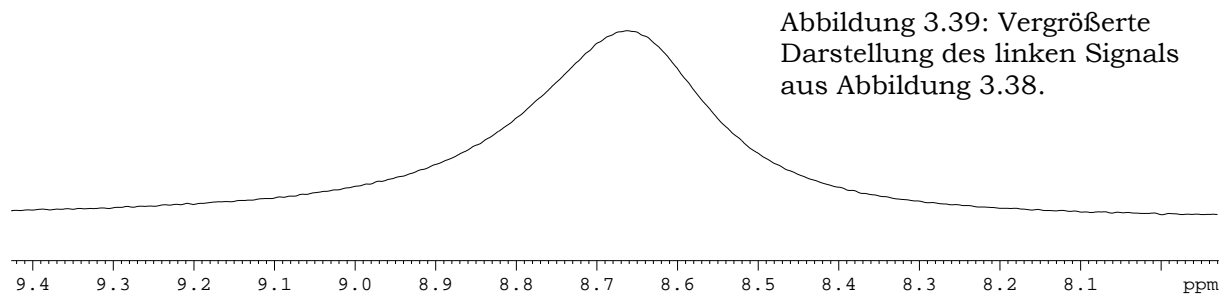
Nach der Zugabe einer stark verdünnten Partikellösung (Verdünnung der Stammlösung um den Faktor 1/10000) wurde das folgende Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen.

### ***Spektrum 3.31: PPVA-Lösung aus Spektrum 3.30 mit Partikeln***

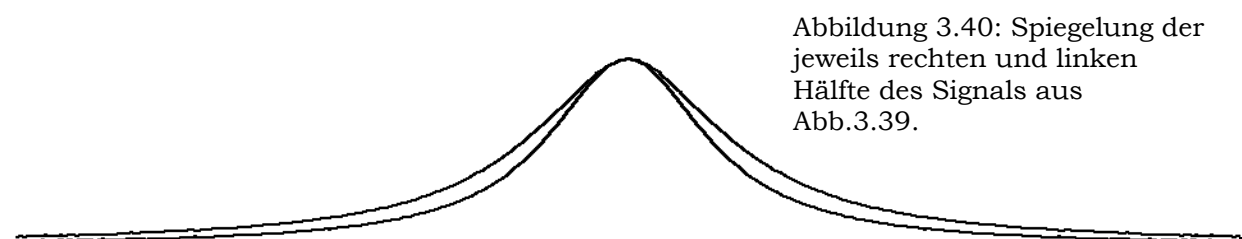


Die beiden Signale besitzen eine Halbwertsbreite von 29Hz. Diese relativ geringe Signalverbreiterung (Faktor 9) im Vergleich zu den vorangegangenen Spektren, ist auf eine stärkere Verdünnung der Partikellösung zurückzuführen um dem Effekt der Ausmittlung entgegenzuwirken.

Die vergrößerte Darstellung eines Signales zeigt einen asymmetrischen Signalverlauf.



Um die Signalasymmetrie zu verdeutlichen, ist in folgender Abbildung jeweils die linke und rechte Hälfte des Signals gespiegelt und übereinander gelegt worden. Es sind deutlich zwei verschiedene Signalbreiten zu erkennen.



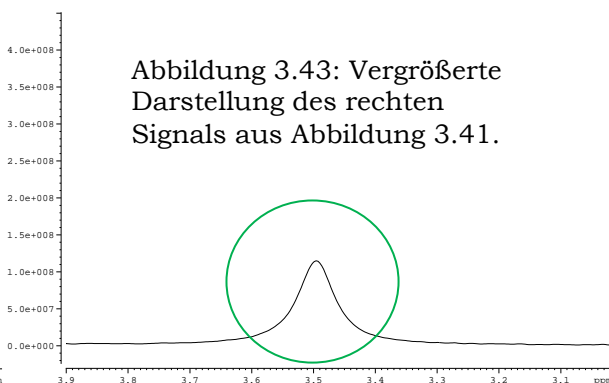
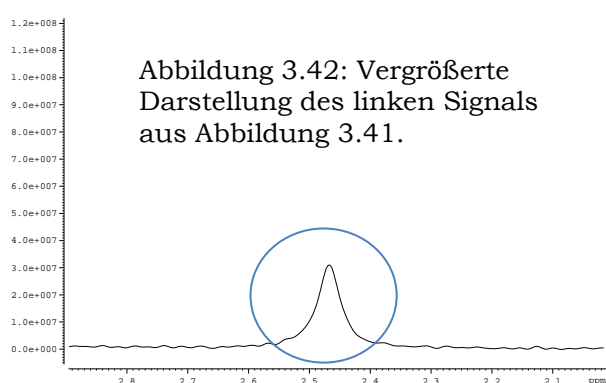
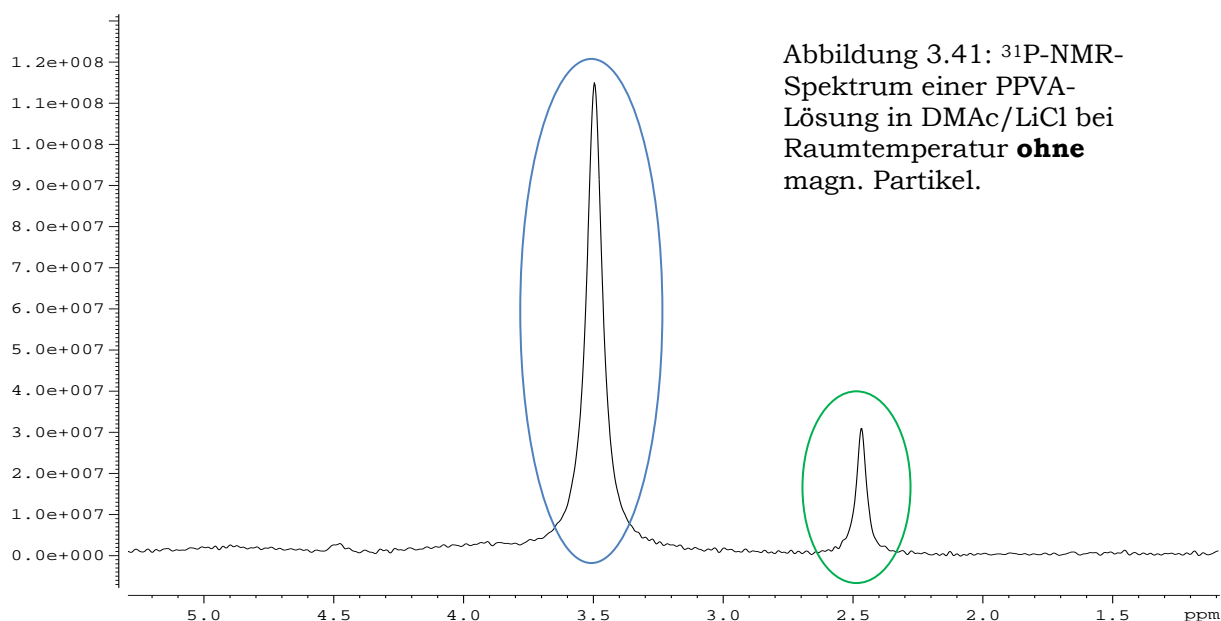
Im Hinblick auf das Signal/Rausch-Verhältnis und die daraus resultierende Möglichkeit Änderungen in der Signallinienform sichtbar zu machen, stellt dieses System eine erhebliche Verbesserung im Gegensatz zu Spektrum 3.1 bis 3.27 dar. Die Auswirkung der inhomogenen Feldverteilung durch die Gegenwart magnetischer Nanopartikel wird bereits an dieser Stelle nicht nur durch eine Signalverbreiterung, sondern auch durch den Beginn einer Signalasymmetrie deutlich.



Das Ergebnis einer erneuten PPVA-Synthese mit di-chlorophosphit ist in Spektrum 3.32 zu sehen. Auffällig ist hier, dass das doppelte Signalmuster verschwunden ist. Die Annahme, dass dies auf eine Tautomerie (siehe Abbildung 3.33) des Phosphors in der Oxidationsstufe +III zurückzuführen ist, wird durch dieses Spektrum eindeutig bestätigt, da die Reaktionslösung unmittelbar nach der Phosphorylierung mit einer wässrigen Iod-Lösung aufgearbeitet wurde. Durch die Oxidation des Phosphors von +III nach +V kann diese Tautomerie ausgeschlossen werden.

Das Spektrum zeigt ein intensives Signal bei 2,7ppm und ein schwächeres Signal bei 1,1ppm.

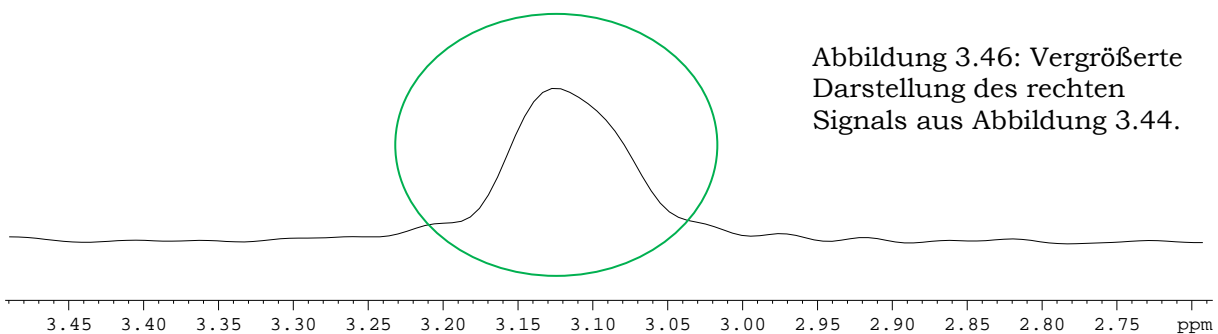
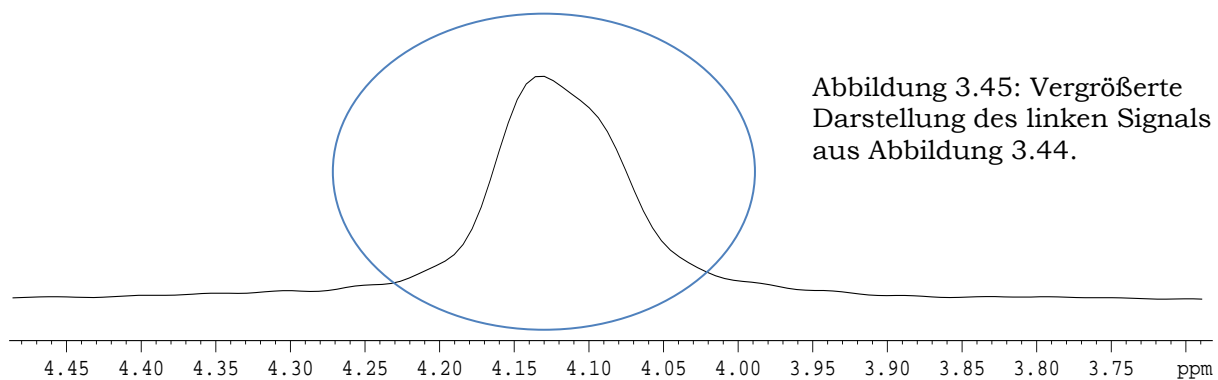
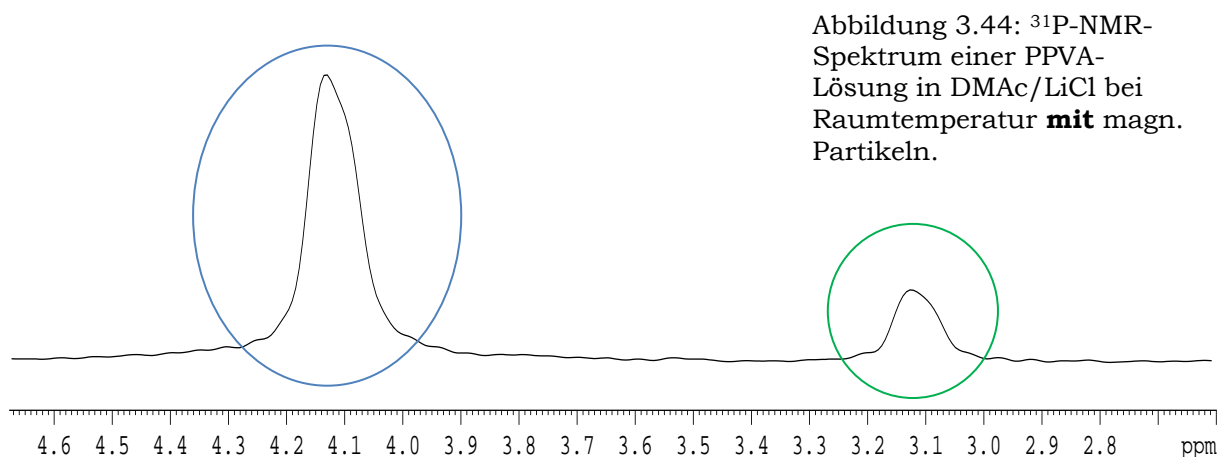
### ***Spektrum 3.32: PVA in DMAc/LiCl + Phosphit; 298K; nach Oxidation mit Iod; ohne Partikel***



Die Vergrößerung der beiden Signale zeigt deutlich eine symmetrische Linienform.

Auch dieses System erfüllt die Voraussetzungen für einen relevanten Vergleich mit magnetischen Nanopartikeln.

### ***Spektrum 3.33: PVA in DMAc/LiCl + Phosphit; 298K; nach Oxidation mit Iod; mit Partikel***



Durch Spektrum 3.33 wird die theoretisch berechnete NMR-Signallinienform eindeutig experimentell bestätigt. Beide Signale weisen dieselbe Asymmetrie auf. Der Vernetzungsgrad der Polymermatrix und die daraus resultierende transversale Diffusion der betrachteten Spins in Gegenwart einer geeigneten Partikelkonzentration, stellen ein geeignetes System dar um die magnetischen Streufelder der Partikel in einem einzigen NMR-Spektrum zu erfassen.

Die Vergrößerung beider Signale in Abbildung 3.45 und Abbildung 3.46 zeigt eindeutig denselben Signallinienverlauf.

### 3.3 Magnetische Markierung von Nanokapseln

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse dargestellt, bei denen Nanokapseln mithilfe der Layer-by-Layer Methode zunächst synthetisiert wurden und im Anschluss daran mit beschichteten, magnetischen Nanopartikeln markiert wurden.

#### Synthese der Kapseltemplate auf Polystyrolbasis

Die folgenden Abbildungen (3.47 bis 3.50) zeigen REM-Aufnahmen der synthetisierten Polystyrol (PS) Template. Abbildung 3.33 zeigt bei 10000facher Vergrößerung eine hohe Templatdichte. Bei 50000facher Vergrößerung ist in Abbildung 3.48 eine beachtliche Monodispersität zu beobachten.

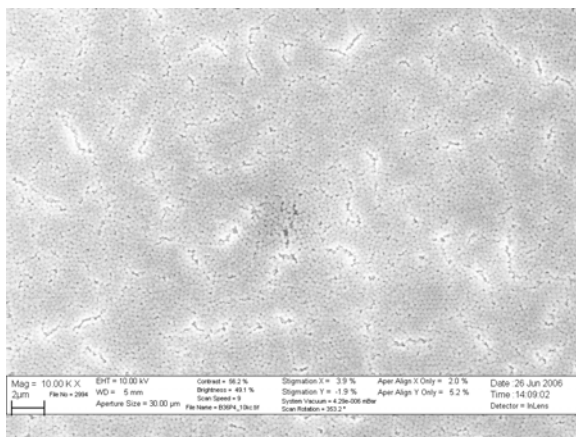


Abbildung 3.47: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 10000facher Vergrößerung.

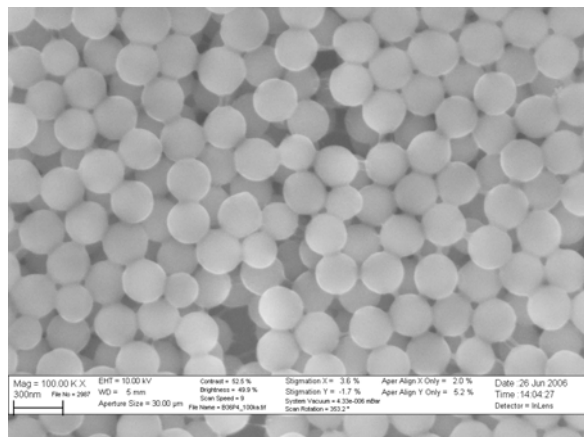


Abbildung 3.48: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 50000facher Vergrößerung.

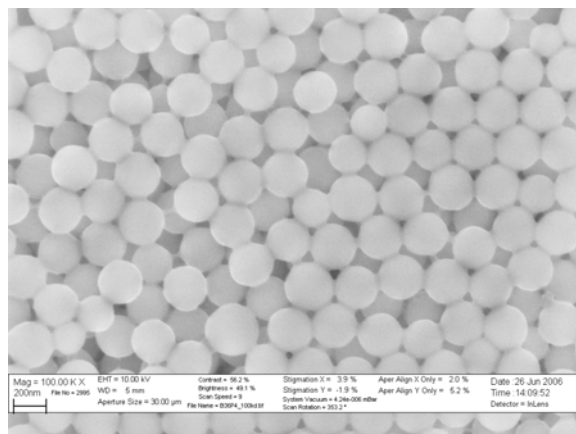


Abbildung 3.49: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 50000facher Vergrößerung.

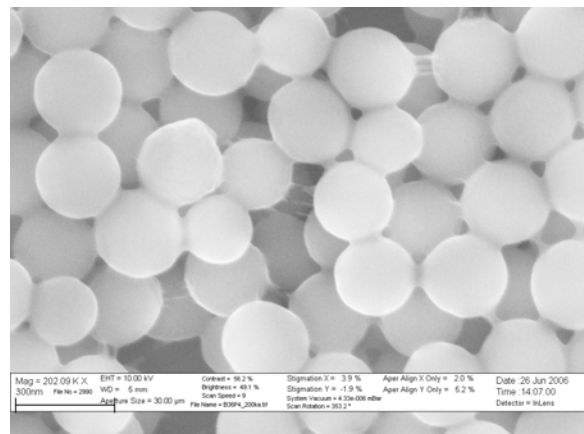


Abbildung 3.50: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 100000facher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahme aus einem anderen Bereich der Probe (Abbildung 3.49 und 3.50) zeigt ein sehr ähnliches Bild und bestätigt die Monodispersität. Die Durchmesser der Template liegen bei diesen Aufnahmen zwischen 240nm und 266nm.

Um die Auswirkungen der Initiatorkonzentration von Kalium-Peroxodisulfat auf die Größenverteilung der PS-Template zu untersuchen, wurde die Konzentration aus jener Synthesevorschrift, welche eine relativ konstante Größenverteilung liefert, um den Faktor 2 erhöht.

Die REM-Aufnahmen, welche in Abbildung 3.51 und 3.52 dargestellt sind, zeigen eine deutliche Veränderung in der Templatverteilung und im Durchmesser.

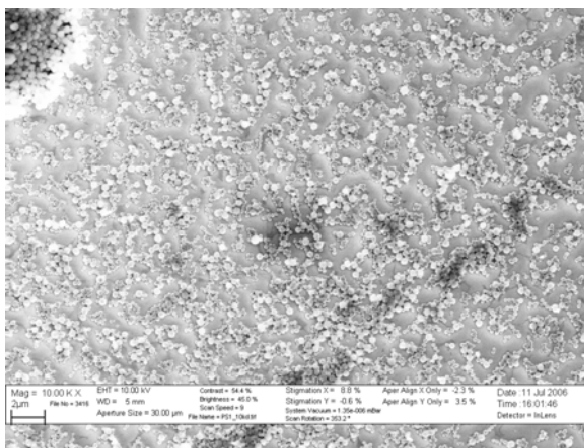


Abbildung 3.51: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit erhöhter Initiatorkonzentration bei 10000facher Vergrößerung.

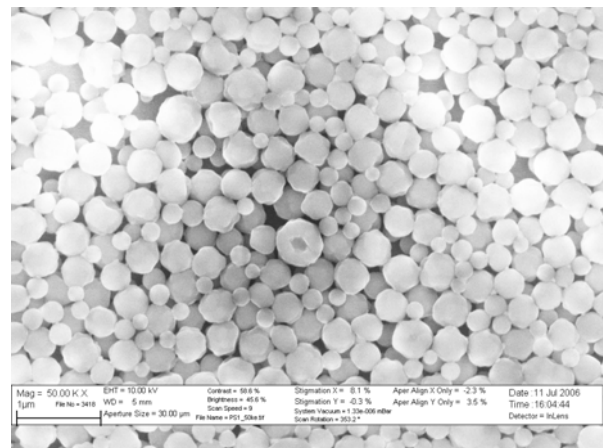


Abbildung 3.52: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit erhöhter Initiatorkonzentration bei 50000facher Vergrößerung.

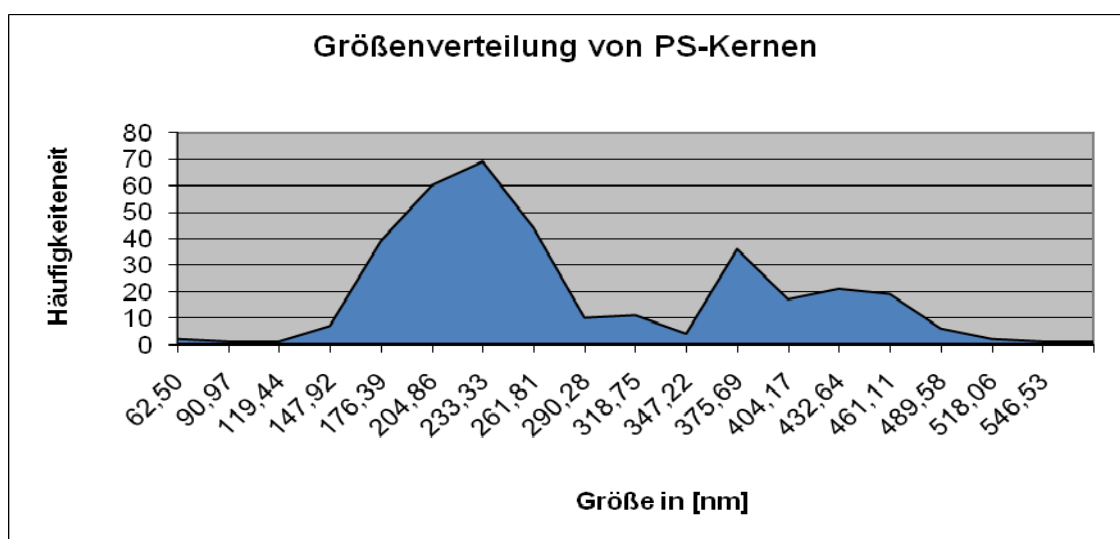


Abbildung 3.53: Größenverteilung der PS-Durchmesser

Durch die graphische Auswertung mehrere REM-Aufnahmen dieser PS-Lösung kann eine Größenverteilung der PS-Durchmesser erstellt werden, welche in Abbildung 3.53 deutlich zeigt, dass durch eine Erhöhung der Initiatorkonzentration die Monodispersität verloren geht.

Die Ergebnisse einer Verringerung der Konzentration um den Faktor 0,5 liefern die REM-Aufnahmen, die in Abbildung 3.54 und 3.55 dargestellt sind.

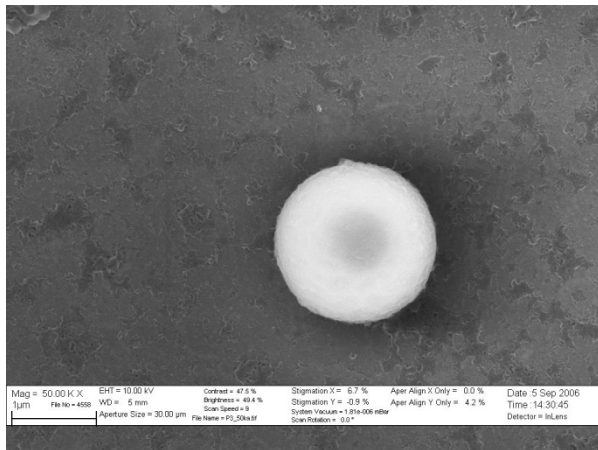


Abbildung 3.54: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit verringerter Initiatorkonzentration bei 50000facher Vergrößerung.

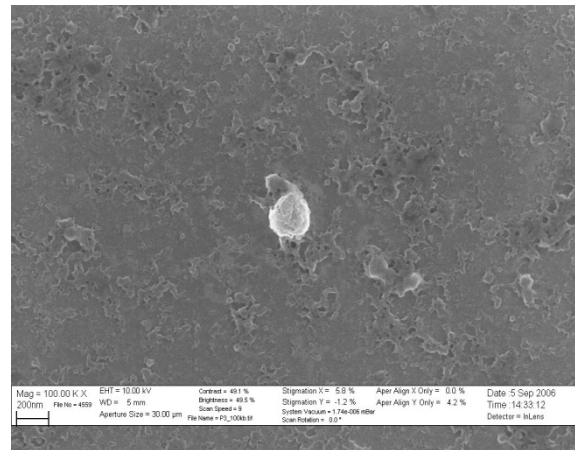


Abbildung 3.55: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit verringerter Initiatorkonzentration bei 100000facher Vergrößerung.

In Abbildung 3.54 ist ein PS-Partikel mit einem Durchmesser von 1 µm und in Abbildung 3.55 von 200 nm zu finden. Die Probenlösung wies nur geringfügig PS-Template auf. Eine Verringerung der Initiatorkonzentration führt daher zwar zu einer Vergrößerung der Partikel, jedoch bleibt eine vollständige Polymerisation des Polystyrols aus.

Da die Dispergierbarkeit der PS-Template aus der zweiten Synthese (Abbildung 3.51 bis 3.52) in H<sub>2</sub>O deutlich größer war, wurden diese mit den Polyelektrolyten PDADMAC, PSS und erneut PDADMAC beschichtet, so dass insgesamt drei Schichten auf die Template aufgetragen wurden.

Die Ergebnisse der einzelnen Beschichtungen sind in den folgenden Abbildungen (3.56 bis 3.61) durch REM-Aufnahmen dargestellt.



## 1. Beschichtung

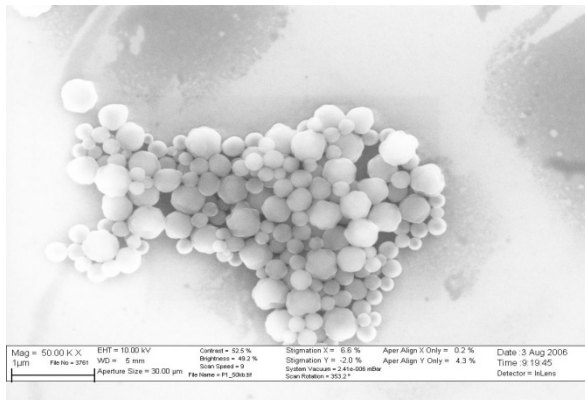


Abbildung 3.56: REM-Aufnahme der ersten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

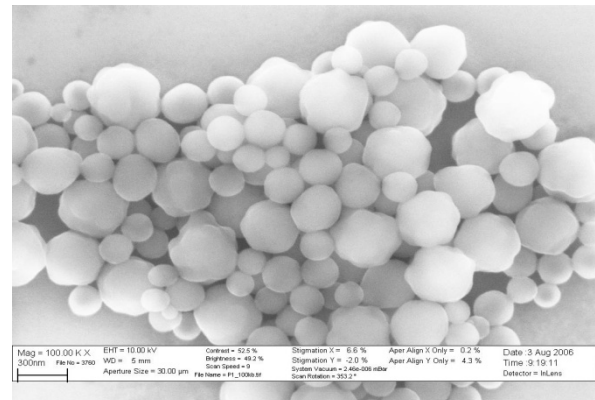


Abbildung 3.57: REM-Aufnahme der ersten Beschichtung bei 100000facher Vergrößerung.

## 2. Beschichtung

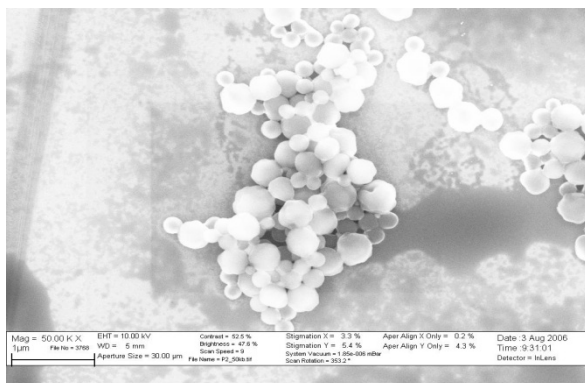


Abbildung 3.58: REM-Aufnahme der zweiten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

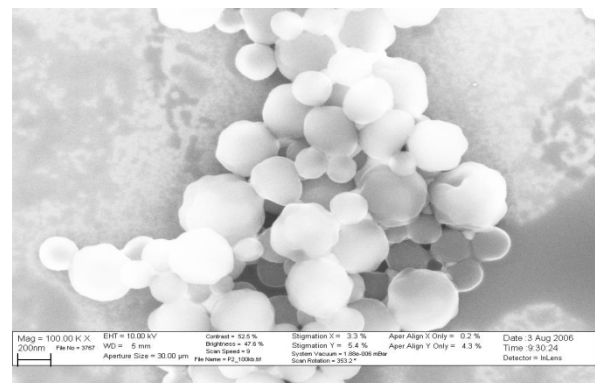


Abbildung 3.59: REM-Aufnahme der zweiten Beschichtung bei 100000facher Vergrößerung.

## 3. Beschichtung

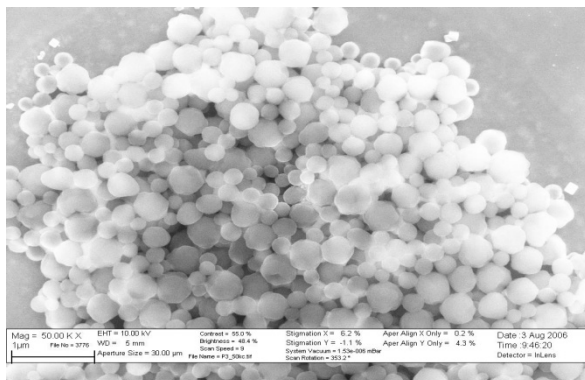


Abbildung 3.60: REM-Aufnahme der dritten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

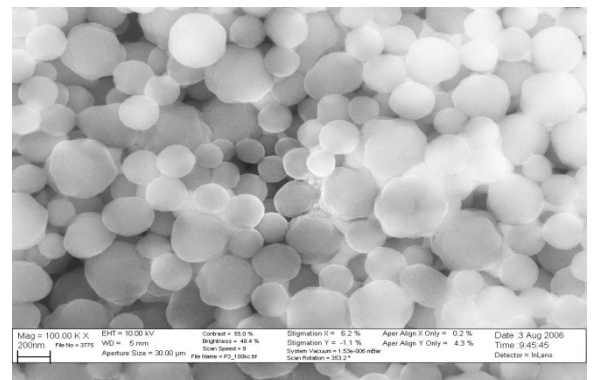


Abbildung 3.61: REM-Aufnahme der vierten Beschichtung bei 100000facher Vergrößerung.

Aufgrund der deutlich sichtbaren Konturen auf den Kapseloberflächen, im Vergleich zu den PS-Templaten, werden die Schichten der Polyelektrolyte in den REM-Aufnahmen sichtbar. Die graphische Auswertung der Kapseldurchmesser ist in Abbildung 3.62 dargestellt.

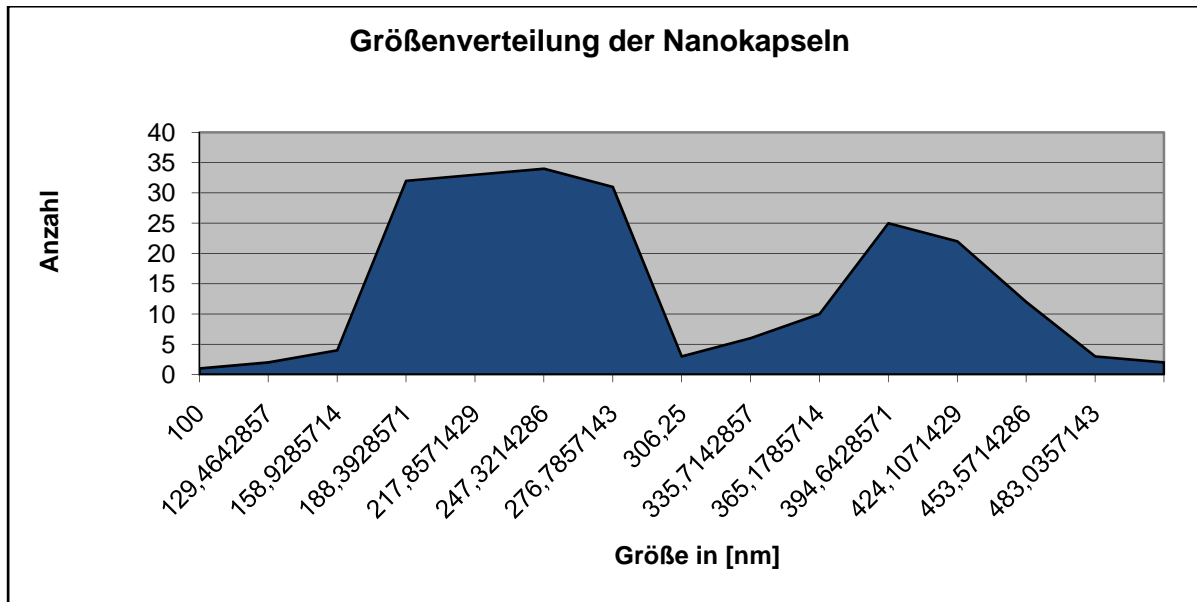


Abbildung 3.62: Größenverteilung der Nanokapsel-Durchmesser

Das Muster der Größenverteilung der Kapseldurchmesser spiegelt annähernd das Muster der Templatdurchmesser wider. Deutlicher wird dies durch den direkten Vergleich beider Verteilungen in einem Diagramm. Dieser Vergleich ist in Abbildung 3.63 dargestellt.

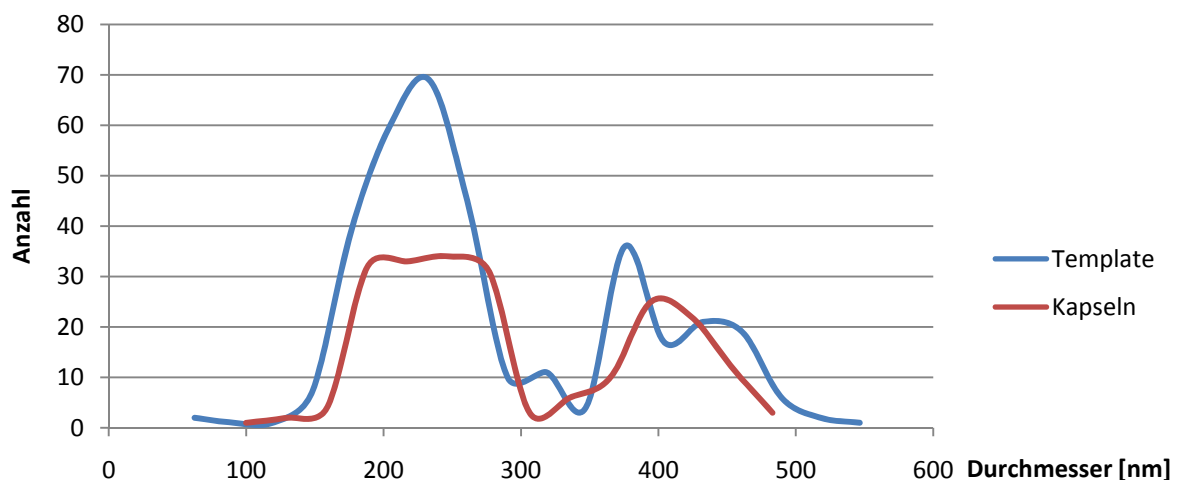


Abbildung 3.63: Vergleich der Größenverteilung vor (blaue Kurve) und nach (rote Kurve) der Beschichtung.



Durch den Vergleich in Abbildung 3.63 wird deutlich, dass die Größenverteilung in zwei Bereiche unterteilt ist, die auch nach der Beschichtung erhalten bleibt. Die Verschiebung der Bereiche um etwa 20-30nm ist auf die Beschichtung und damit auf die Schichtdicke der Polyelektrolyte auf der Kapseloberfläche zurückzuführen.

### Magnetische Markierung der Nanokapseln

Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen das Ergebnis der magnetischen Markierung der Kapseln mit beschichteten Nanopartikeln. Dabei sind die zuvor synthetisierten magnetischen Partikel auf Magnetitbasis mit SDS beschichtet worden. Auf Grund der negativen Ladungsträger auf der Oberfläche der Nanopartikel, ist es durch Wechselwirkungen mit den positiven Ladungsträgern des Polyelektrolyten auf der Oberfläche der Nanokapseln gelungen diese mit den Partikeln zu benetzen.

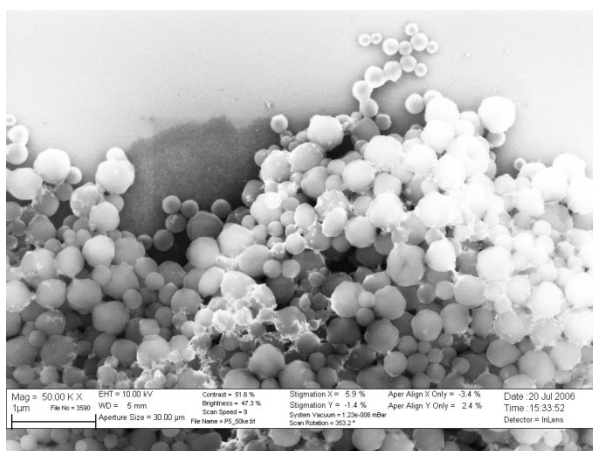


Abbildung 3.64: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 50000facher Vergrößerung.

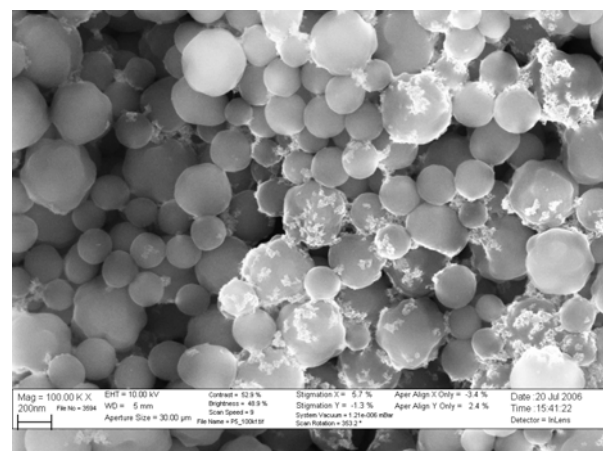


Abbildung 3.65: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

In Abbildung 3.64 ist deutlich zu erkennen, dass sich die beschichteten Partikel nur auf den Kapseloberflächen befinden und nicht auf der Probenenträgeroberfläche. Dies deutet darauf hin, dass sich zum Zeitpunkt des Auftragens der Probe auf das Trägermaterial, die Partikel ebenfalls auf den Kapseloberflächen befanden und nicht im Solvens der Kapseln. Somit kann ausgeschlossen werden, dass erst durch das Auftragen auf den Träger

(Waver) und das anschließende Austrocknen der Probenlösung die Partikel die Kapseloberflächen benetzt haben. Andererseits würden sich sonst auch auf den Stellen der Waveroberfläche, auf der sich keine Kapseln befinden, vereinzelt jene beschichteten Partikel wiederfinden.

Den direkten Vergleich liefern die REM-Aufnahmen, bei denen die Partikel mit DTAC beschichtet wurden und somit positive Ladungsträger auf der Oberfläche besitzen. Durch die abstoßenden Wechselwirkungen mit den ebenfalls positiven Ladungsträgern auf den Kapseloberflächen, findet keine Benetzung statt.

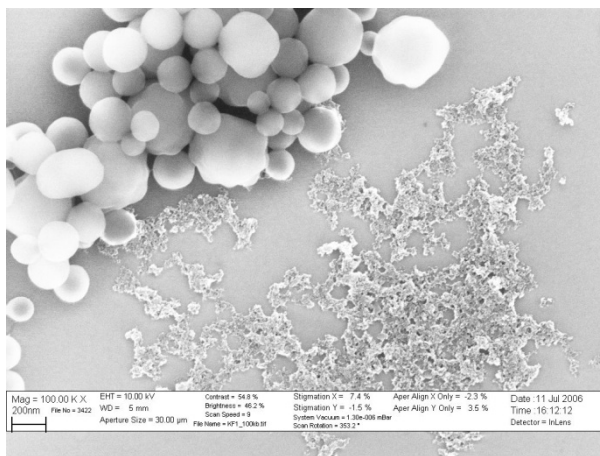


Abbildung 3.66: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

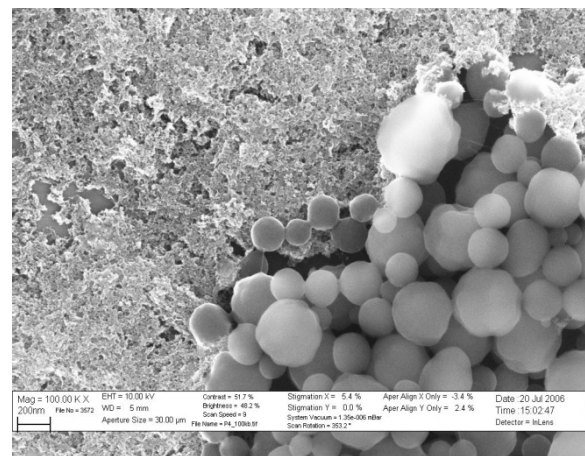


Abbildung 3.67: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

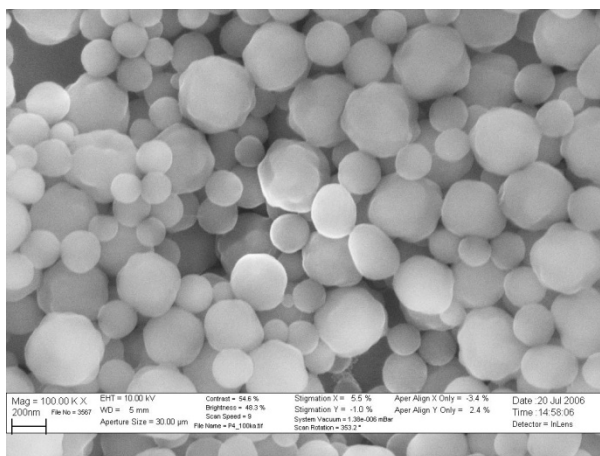


Abbildung 3.68: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

Abbildungen 3.66 bis 3.68 zeigen deutlich, dass es auf Grund der gleichen Ladungsträger auf den Oberflächen der Kapseln und Partikeln zu keiner Benetzung kommt.

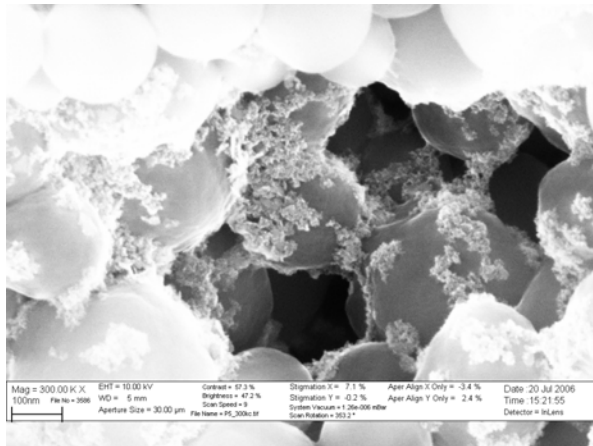


Abbildung 3.69: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.

Abbildung 3.69 zeigt eine REM-Aufnahme von Nanokapseln, auf deren Oberfläche sich SDS-beschichtete Nanopartikel befinden. Es handelt sich um die gleiche Probe wie in Abbildung 3.64 und 3.65. Da die Partikel vor der Beschichtung in kleineren Agglomeraten vorlagen, spiegeln sich diese auf den Oberflächen wider.

### Erhöhung der Partikelkonzentration bei Verringerung der Kapselkonzentration

Um den Bedeckungsgrad der Kapseln zu erhöhen, wurde die Kapselkonzentration durch Verdünnung verringert und die Konzentration an beschichteten Partikeln erhöht. In den folgenden REM-Aufnahmen sind daher auch Partikelagglomerate auf der Waveroberfläche zu finden. Die Abbildungen zeigen deutlich, dass sich der Bedeckungsgrad an Partikeln auf den Oberflächen der Kapseln erhöht hat.

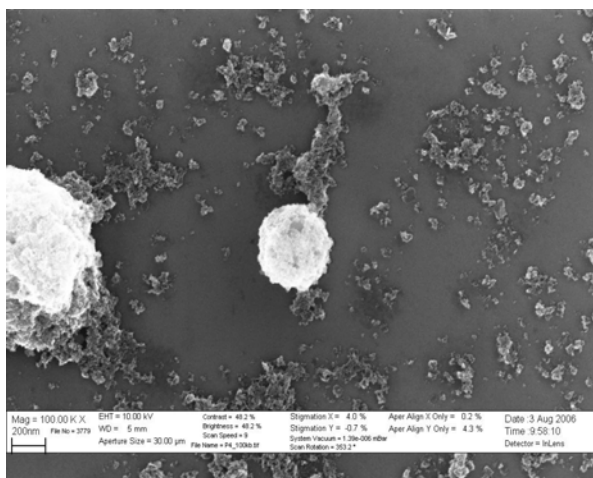


Abbildung 3.70: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

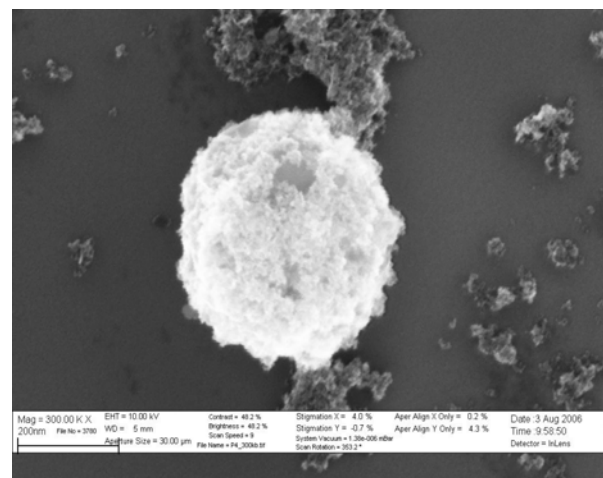


Abbildung 3.71: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.

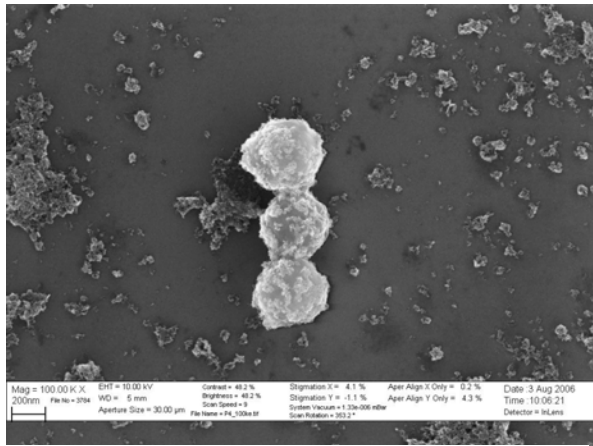


Abbildung 3.72: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

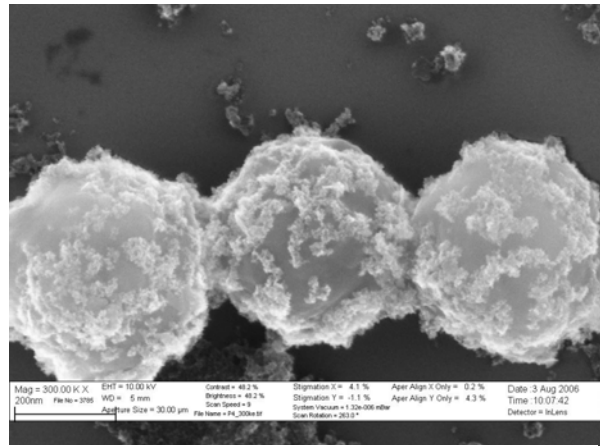


Abbildung 3.73: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.



## 4. Experimentelle Durchführung

### 4.1 Synthese der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikel

Verwendete Chemikalien:

FeCl <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Riedel de Haën, p.a.
FeCl <sub>3</sub>	Merck, wasserfrei, p.a.
NaOH (fest)	Merck, wasserfrei, p.a.
HCl (aq)	Riedel de Haën, 37 %

Die Durchführung der Synthese erfolgte nach Vorschrift [14]

0,85 ml Salzsäure (konz.) werden mit 25 ml Tri-dest-Wasser verdünnt, welches vorher durch Einblasen von Stickstoff über 3 Stunden desoxygeniert wird. Zu dieser Lösung werden 5,2 g FeCl<sub>3</sub> und 3,13 g FeCl<sub>2</sub> gegeben und gelöst. Nach der Zugabe des FeCl<sub>2</sub> bilden sich schwarze Partikel in der Lösung. Aus diesem Grund wird die Lösung über einen Papierfilter filtriert. Die klare, gelblich-braune Lösung wird mit Hilfe eines Tropftrichters in einen 500ml Dreihalskolben, in den zuvor 250ml 1,5M NaOH vorgelegt werden, langsam zugetropft. Dabei wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines KPG Rührers heftig gerührt (1500U/min). Es bildet sich eine tiefschwarze Lösung, deren magnetische Eigenschaft mit Hilfe eines Stabmagneten festgestellt werden kann. Nach Abschalten des Rührvorganges nach etwa zwei Stunden, bildet sich ein schwarzer Bodensatz mit klarem Überstand. Von der unteren Phase wird eine Probe genommen und in einem Eppendorf-Röhrchen insgesamt drei Mal mit Tri-dest-Wasser gewaschen. Der Überstand wird dabei jeweils nach dem Zentrifugieren verworfen.

Für die spektroskopische Charakterisierung der Partikel wird ein Tropfen dieser Partikellösung auf einem TEM-Grid aufgetragen und mithilfe eines Spincoaters 1 Minute lang bei 3000U/Min. auf der Oberfläche verteilt.

Die folgenden TEM-Aufnahmen zeigen Größe und Verteilung der Partikel.

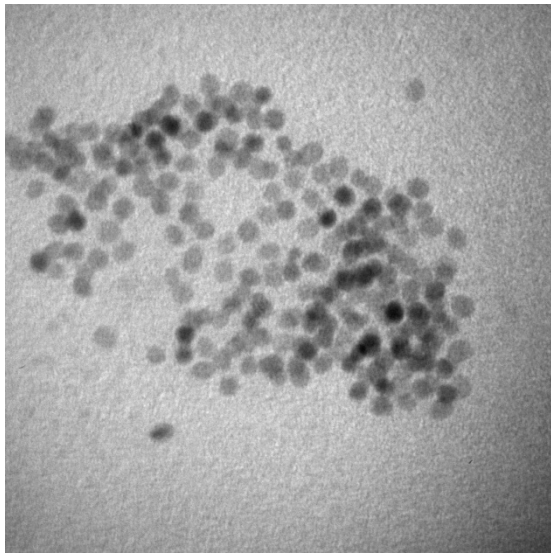


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bei 300000facher Vergrößerung.

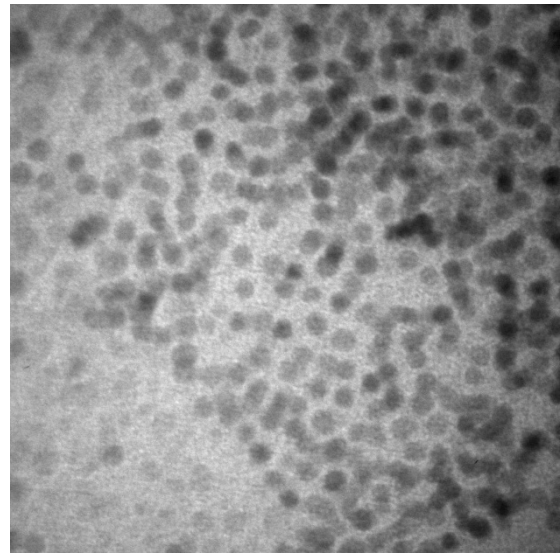


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bei 300000facher Vergrößerung.

Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen eine gleichmäßige Größenverteilung der Partikel. Es liegen kleinere Agglomerate vor. Die durchschnittliche Größe des Durchmessers der Partikel beträgt 6-7nm.

Eine Thermo-Gravimetrische-Analyse (Firma: Shimadzu, Gerätebezeichnung: TGA-50) der Partikellösung zeigt folgenden Massenanteil:

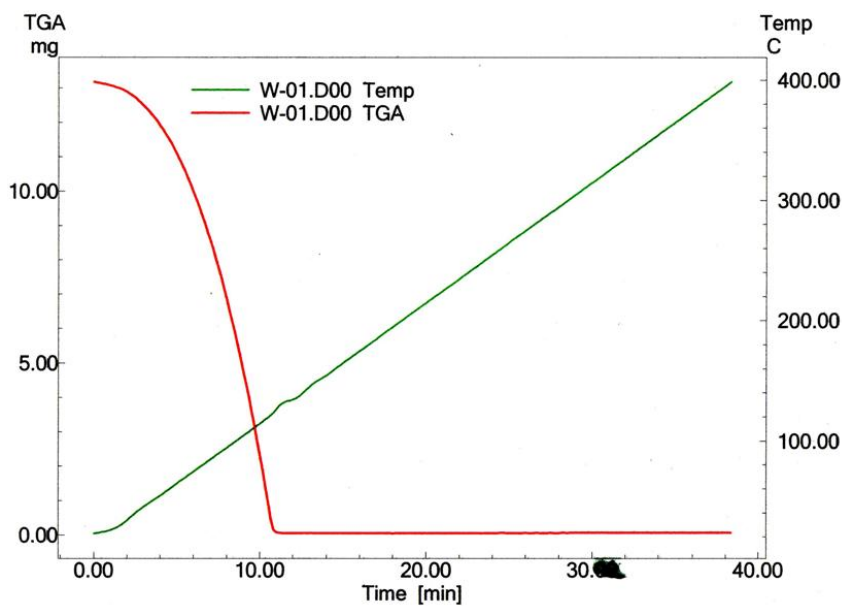


Abbildung 4.3: Thermo-Gravimetrische-Analyse der Eisenoxid-Nanopartikel, suspendiert in  $\text{H}_2\text{O}$ .

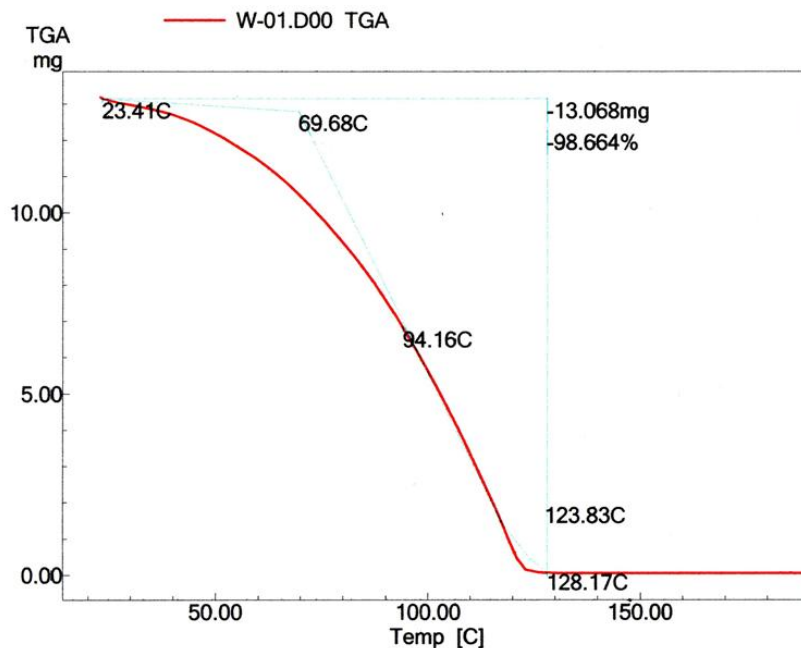


Abbildung 4.4:  
Thermo-  
Gravimetrische-  
Analyse der  
Eisenoxid-  
Nanopartikel,  
suspendiert in  
H<sub>2</sub>O

Der Massenanteil beträgt nach dieser Analyse 1,4%. Auf Grund des Massengehaltes der Partikellösung und des bekannten Durchmessers kann die Konzentration an Partikeln berechnet werden. Die Konzentration beträgt:  $2,6 \cdot 10^{16}$  Partikel/cm<sup>3</sup>.

## 4.2 Beschichtung der Nanopartikel mit Synperonic

Verwendete Chemikalien:

Synperonic	Fluka
Ferrofluid	aus Synthese 4.1

In einem 20ml Becherglas werden mithilfe eines Magnetrührers 200mg Synperonic in 5ml destilliertem Wasser gelöst. 0,5ml dieser Lösung werden mit 0,5ml der Partikellösung in einem 2ml Eppendorfgefäß vermischt und 5 Minuten in einem Vortex geschüttelt. Die Probe wird anschließend in einer Eppendorf Minizentrifuge 10 Minuten lang bei 10000 U/min. zentrifugiert. Der klare Überstand des Zentrifugates wird verworfen und erneut 0,5ml der Synperoniclösung zugegeben. Dieser Vorgang wird weitere zweimal

wiederholt. Zu dem Zentrifugat werden anschließend in 0,5ml destilliertes Wasser gegeben.

Für die spektroskopische Charakterisierung der Partikel, wird ein Tropfen dieser Partikellösung auf einem TEM-Grid aufgetragen und mithilfe eines Spincoaters 1 Minute lang bei 3000U/Min. auf der Oberfläche verteilt.

Die folgenden TEM-Aufnahmen zeigen das Resultat der Beschichtung.

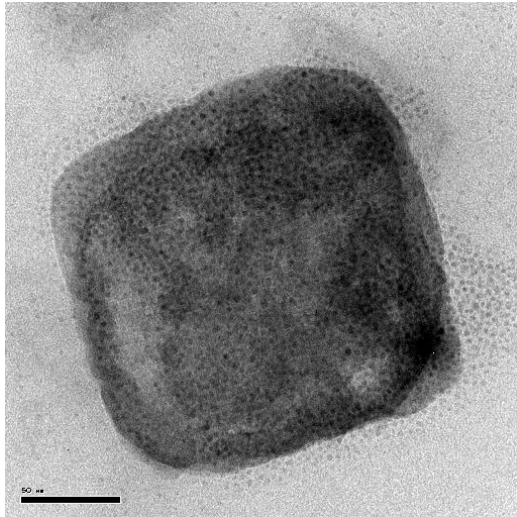


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die mit Synperonic beschichtet wurden, bei 63000facher

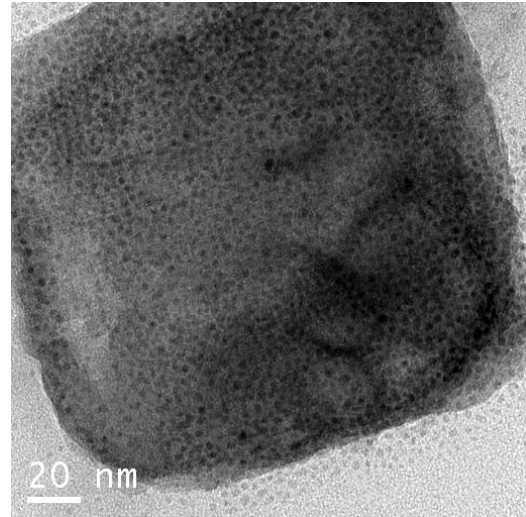


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die mit Synperonic beschichtet wurden, bei 86000facher

In Abbildung 4.5 und 4.6 sind deutlich dunkle, quadratische Umgebungen zu erkennen, bei denen es sich um organische Substanzen handeln kann. Die Partikel, welche als graue Punkte zu erkennen sind, weisen keine Agglomerate auf, sondern sind relativ monodispers verteilt.



### 4.3 PVA-Stammlösung (Solvens: destilliertes Wasser)

Verwendete Chemikalien:

Polyvinylalkohol 70000	Merck
------------------------	-------

Zu 11g PVA werden in einem 500 ml Rundkolben 250 ml destilliertes Wasser gegeben. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und der Ansatz unter Rückfluss erhitzt, bis sich eine klare, gelbliche Lösung bildet. Anschließend wird die PVA-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.4 PVA-Stammlösung (Solvens: THF)

Verwendete Chemikalien:

Polyvinylalkohol 70000	Merck
Tetrahydrofuran p.a.	Merck

Zu 11g PVA werden in einem 500 ml Rundkolben 250 ml THF gegeben. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und der Ansatz unter Rückfluss erhitzt, bis sich eine klare, gelbliche Lösung bildet. Anschließend wird die PVA-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.5 PVA-Stammlösung (Solvens: DMAc/LiCl)

Verwendete Chemikalien:

Polyvinylalkohol 70000	Merck
N,N-Dimethyl-Acetamid p.a.	Merck
Lithium-Chlorid p.a.	Merck

Zu 11g PVA werden in einem 500 ml Rundkolben 250 ml DMAc und 4g LiCl gegeben. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und der Ansatz unter Rückfluss erhitzt, bis sich eine klare, gelbliche Lösung bildet. Anschließend wird die PVA-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 4.6 Phosphorylierung von PVA mit $\text{H}_3\text{PO}_4$ im Verhältnis Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ = 1:1

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Solvens: dest. $\text{H}_2\text{O}$ )

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq)

Riedel de Haën, 85%

50 ml der PVA-Stammlösung werden in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter leichtem Rühren auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden portionsweise, innerhalb von 10 Minuten, 3,5 ml einer 85%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde bei 65 °C gerührt und anschließend innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.6.1 Dialyse

Verwendete Dialyseschläuche:

Serva Visking Dialysis Tubing 20/32 (Durchmesser: 16mm)

50ml der Lösung aus 4.6 werden in einen Dialyseschlauch gefüllt und dieser in ein 5L Becherglas mit destilliertem Wasser gelegt. Das destillierte Wasser wird mithilfe eines Magnetrührers langsam gerührt. Die Dialyse erfolgt über einen Zeitraum von drei Tagen, in denen das Dialysewasser insgesamt dreimal gewechselt wird.

### 4.6.2 Einengen des Lösungsvolumens und Viskositätsverhalten

100ml der dialysierten Lösung aus 4.6.1 werden in eine Destillationsapparatur gefüllt, welche aus einer Vorlage (250ml-Rundkolben), Liebig-Kühler, Destillatvorlage (125ml-Rundkolben) und Magnetrührer mit Heizplatte besteht. Nach Einfüllen der Lösung wird unter Rühren die Apparatur über die Destillatvorlage an eine Membranpumpe angeschlossen und auf 100mbar evakuiert. Die Lösung wird mithilfe eines

Ölbads auf 46 °C erhitzt und durch Destillation auf 25% des ursprünglichen Volumens eingeengt.

5ml des Destillationsrückstandes werden in ein verschließbares Glasröhrchen gefüllt und dieses in einem Kryostaten schrittweise temperiert. Es wird versucht einen Temperaturbereich zu finden, bei dem die Lösung einen Gelzustand einnimmt. Die Temperaturänderungen betragen dabei 1°C innerhalb von 2-3 Minuten. Die folgende Tabelle zeigt das Resultat des Lösungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur.

-1 °C	Zähflüssig, klar, farblos
-2 °C	s.o.
-3 °C	s.o.
-4 °C	s.o.
-5 °C	s.o.
-6 °C	s.o.
-7 °C	Klebrige Konsistenz
-8 °C	s.o.
-9 °C	Begin der Gelbildung
-10 °C	<b>GEL</b>
-11 °C	s.o.
-12 °C	s.o.
-13 °C	s.o.
-14 °C	s.o.
-15 °C	s.o.
-16 °C	s.o.
-17 °C	s.o.
-18 °C	fest
-19 °C	fest

Tabelle 4.1: Viskositätsverhalten der Lösung aus 4.6.2 in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Unterschied zwischen viskos und gelartig kann dabei mithilfe einer Pasteurpipette durch einstechen in die Lösung überprüft werden.

Da bei diesem Versuch lediglich der Temperaturbereich des Gels von Interesse ist, ist eine genaue Viskosimetrie nicht nötig.

### 4.6.3 Zugabe der magnetischen Nanopartikel

Verdünnungsfaktor 1/1000

1ml der Partikellösung aus 4.1 werden in einem verschließbaren 10ml-Glasröhrchen mit destilliertem Wasser auf 10ml aufgefüllt und 5 Minuten mit einem Vortex (Scientific Industries; Vortex-Genie 2) geschüttelt (Stufe8). Aus dieser Suspension wird 1ml entnommen und auf gleicher Weise erneut

um den Faktor 10 verdünnt. Um den Wassergehalt der PVA-Lösung nur geringfügig zu erhöhen, werden nun 0,1ml dieser Partikellösung mit 0,9ml der PVA-Lösung aus 4.6.2 in einem 2ml-Eppendorf Gefäß vermengt und in einem Vortex 5 Minuten geschüttelt (Stufe8). Die Lösung ist klar und gelblich.

Verdünnungsfaktor 1/10000

Durchführung wie oben beschrieben, jedoch wird der zweite Verdünnungsvorgang ein weiteres Mal wiederholt. Die Lösung ist klar und schwach gelblich.

#### **4.6.4 Viskositätsverhalten der partikelhaltigen PPVA-Lösung mit einem Partikelverdünnungsfaktor von 1/10000 (bezogen auf Stammlösung 4.1)**

5ml der Lösung aus 4.6.3 mit einem Partikelverdünnungsfaktor von 1/10000 werden in ein verschließbares Glasröhrchen gefüllt und dieses in einem Kryostaten schrittweise temperiert. Es wird versucht einen Temperaturbereich zu finden, bei dem die Lösung einen Gelzustand einnimmt. Die Temperaturänderungen betragen dabei 1°C innerhalb von 5 Minuten. Die folgende Tabelle zeigt das Resultat des Lösungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur.

-1 °C	klar, gelb, zähflüssig
-2 °C	s.o.
-3 °C	klebrige Konsistenz
-4 °C	s.o.
-5 °C	s.o.
-6 °C	s.o.
-7 °C	s.o.
-8 °C	s.o.
-9 °C	s.o.
-10 °C	Beginn der Gelbildung
-11 °C	<b>GEL</b>
-12 °C	s.o.
-13 °C	s.o.
-14 °C	fest

Tabelle 4.2: Viskositätsverhalten der Lösung aus 4.6.4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die PPVA-Lösung bildet im Bereich von -11°C bis -13°C ein Gel.

## **4.7 Phosphorylierung von PVA mit $\text{H}_3\text{PO}_4$ im Verhältnis Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ = 1:2**

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Solvens: dest. $\text{H}_2\text{O}$ )

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq)

Riedel de Haën, 85%

50 ml der PVA-Stammlösung werden in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter leichtem Rühren auf 65 °C erhitzt. Anschließend werden portionsweise, innerhalb von 10 Minuten, 7ml einer 85%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde bei 65 °C gerührt und anschließend innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

### **4.7.1 Dialyse**

Die anschließende Dialyse erfolgt analog zu Abschnitt 4.6.1.

## **4.8 Phosphorylierung von PVA mit $\text{H}_3\text{PO}_4$ im Verhältnis Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ = 1:10**

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Solvens: dest. $\text{H}_2\text{O}$ )

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq)

Riedel de Haën, 85%

50 ml der PVA-Stammlösung werden in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter leichtem Rühren auf 65 °C erhitzt. Anschließend werden portionsweise, innerhalb von 10 Minuten, 35ml einer 85%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde bei 65 °C gerührt und anschließend innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### **4.8.1 Dialyse**

Die Dialyse erfolgt analog zu Abschnitt 4.6.1

#### **4.8.2 Einengen des Lösungsvolumens**

100ml der dialysierten Lösung aus 4.8.1 werden in eine Destillationsapparatur gefüllt, welche aus einer Vorlage (250ml-Rundkolben), Liebig-Kühler, Destillatvorlage (125ml-Rundkolben) und Magnetprüher mit Heizplatte besteht. Nach Einfüllen der Lösung wird unter Rühren die Apparatur über die Destillatvorlage an eine Membranpumpe angeschlossen und auf 80mbar evakuiert. Die Lösung wird mithilfe eines Ölbads auf 50 °C erhitzt und durch Destillation auf 35% des ursprünglichen Volumens eingeeugt.

#### **4.8.3 Zugabe der magnetischen Nanopartikel**

Verdünnungsfaktor 1/1000

Die Verdünnung erfolgt analog zu Abschnitt 4.6.3, jedoch wird die PPVA-Lösung aus 4.8.2 verwendet.

Verdünnungsfaktor 1/10000

Die Verdünnung erfolgt analog zu Abschnitt 4.6.3, jedoch wird die PPVA-Lösung aus 4.8.2 verwendet.

### **4.9 Phosphorylierung von PVA mit $\text{H}_3\text{PO}_4$ im Verhältnis Monomer/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ = 1:30**

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Solvens: dest. $\text{H}_2\text{O}$ )

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq)

Riedel de Haën, 85%

50 ml der PVA-Stammlösung werden in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt und unter leichtem Rühren auf 65 °C erhitzt. Anschließend werden portionsweise, innerhalb von 10 Minuten, 70ml einer 85%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde bei 65 °C gerührt und anschließend innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.9.1 Dialyse

Die Dialyse erfolgt analog zu Abschnitt 4.6.1. Es zeigt sich jedoch, dass auf Grund des hohen Gehalts an Phosphorsäure die Dialyseschläuche nach kurzer Zeit im Becherglas reißen.

## 4.10 Phosphorylierung von PVA in THF mit tri-chlorethyl-di-chlorophosphit bei 298K

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Abschnitt 4.4)

Tetrahydrofuran p.a.

Merck

2,2,2-Trichloroethylphosphorodichloridite, 97%

Aldrich

In einem 20ml Becherglas werden 5ml der PVA-Stammlösung aus 4.4 mit 5ml THF verdünnt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur mit einem Magnetprüher gerührt.

Mit einer 1ml-Spritze werden 0,15ml des Tri-chlorethyl-di-chlorophosphit aufgezogen und unter starkem Rühren tropfenweise zudosiert (etwa 1Tropfen pro Minute). Die Lösung wird anschließend für weitere 15Minuten gerührt.

### 4.10.1 Zugabe der Partikel

1ml der Partikelstammlösung aus Abschnitt 4.1 wird zunächst um den Faktor 1000, wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben, verdünnt.

Mit einer 1ml-Spritze werden 0,5ml der PPVA-Lösung aus 4.10 in ein 2ml Eppendorfgefäß vorgelegt. Mit einer weiteren 1ml-Spritze werden dann 0,2ml der verdünnten Partikellösung zu den 0,5ml der vorgelegten PPVA-Lösung zudosiert. Das Eppendorfgefäß wird mit einem Vortex 15minuten geschüttelt (Stufe8).

### **4.11 Phosphorylierung von PVA in THF mit tri-chlorethyl-di-chlorophosphit bei 313K**

Die Durchführung erfolgt analog zu 4.10, jedoch wird die PVA-Lösung im Becherglas vor der Zugabe des Tri-chlorethyl-di-chlorophosphit auf 40°C erwärmt.

#### **4.11.1 Zugabe der Partikel**

Die Zugabe der Partikel erfolgt analog zu 4.10.1

### **4.12 Phosphorylierung von PVA in THF mit tri-chlorethyl-di-chlorophosphit bei 333K**

Die Durchführung erfolgt analog zu 4.10, jedoch wird die PVA-Lösung im Becherglas vor der Zugabe des Tri-chlorethyl-di-chlorophosphit auf 60°C erwärmt.

#### **4.12.1 Zugabe der Partikel**

Die Zugabe der Partikel erfolgt analog zu 4.10.1



### **4.13 Phosphorylierung von PVA in Dimethyl-Acetamid/LiCl mit tri-chlorethyl-di-chlorophosphit bei 298K**

Verwendete Chemikalien:

PVA-Stammlösung (Abschnitt 4.5)

Dimethyl-Acetamid	Merck
Lithiumchlorid p.a.	Merck
2,2,2-Trichloroethylphosphorodichloridite, 97%	Aldrich

In einem 20ml Becherglas werden 5ml der PVA-Stammlösung aus 4.4 mit 5ml Dimethyl-Acetamid verdünnt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt.

Mit einer 1ml-Spritze werden 0,15ml des Tri-chlorethyl-di-chlorophosphit aufgezogen und unter starkem Rühren tropfenweise zudosiert (etwa 1 Tropfen pro Minute). Die Lösung wird anschließend für weitere 15 Minuten gerührt.

#### **4.13.1 Zugabe der Partikel**

1ml der Partikelstammlösung aus Abschnitt 4.1 wird zunächst um den Faktor 1000, wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben, verdünnt.

Mit einer 1ml-Spritze werden 0,5ml der PPVA-Lösung aus 4.10 in ein 2ml Eppendorfgefäß vorgelegt. Mit einer weiteren 1ml-Spritze werden dann 0,2ml der verdünnten Partikellösung zu den 0,5ml der vorgelegten PPVA-Lösung zudosiert. Das Eppendorfgefäß wird mit einem Vortex 15 Minuten geschüttelt (Stufe 8).

### **4.14 Oxidation der PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.13 mit Iod**

Um den Phosphor der PPVA-Lösung von der Oxidationsstufe +III auf die Oxidationsstufe +V zu oxidieren, wird eine wässrige Iod-Lösung hinzugegeben. Dazu werden 10ml destilliertes Wasser in ein 20ml Becherglas gefüllt und 1g Iod zugegeben. Das Becherglas wird mit einem

Uhrglas bedeckt und die Lösung unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und weitere 5 Minuten gerührt. Mit einer 1ml-Spritze werden 0,2ml der Iod-Lösung entnommen und mit 0,5ml der PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.13 in einem 2ml Eppendorfgefäß vermengt. Dieses wird für 15 Minuten mit einem Vortex geschüttelt (Stufe8). Die dunkel violette Iodlösung entfärbt sich bei der Zugabe zur PPVA-Lösung sofort.

### **4.14.1 Zugabe der Partikel**

Die Zugabe der Partikel erfolgt wie in Abschnitt 4.13.1 beschrieben. Es wird jedoch die oxidierte PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.14 verwendet, anstatt der PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.13.

### **4.14.2 Zugabe einer adäquaten Menge an H<sub>2</sub>O zur PPVA-Lösung**

Um im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einen exakten Vergleich zwischen partikelhaltiger und partikelfreier Lösung zu gewährleisten, wird zur PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.14 die gleiche Menge an H<sub>2</sub>O zugegeben, wie sie durch die Zugabe der magnetischen Partikel entsteht. Dazu werden mit einer 1ml-Spritze 0,5ml der PPVA-Lösung aus Abschnitt 4.14 in ein 2ml Eppendorfgefäß vorgelegt. Mit einer weiteren 1ml-Spritze werden dann 0,2ml destilliertes Wasser zu den 0,5ml der vorgelegten PPVA-Lösung zudosiert. Das Eppendorfgefäß wird mit einem Vortex 15minuten geschüttelt (Stufe8).

## **4.15 Synthese der Polystyrol-Template in THF**

Die Synthese der Polystyrol-Template erfolgt nach Vorschrift [15].

Verwendete Chemikalien:

Styrol 99,9%	Aldrich
Divinylbenzol techn. 80%	Aldrich
Kaliumperoxodisulfat	Aldrich

Zur Desoxygenierung wird in eine 2,5L-Glasflasche, welche mit 1L dest. Wasser gefüllt ist, für eine Stunde Stickstoff unter Rühren eingeblasen.

In einen 500 ml Dreihals-Rundkolben mit Thermometer, Stickstoffeinlass, Rückflusskühler und Rührer aus rostfreiem Stahl werden 95ml des destillierten, desoxygenierten Wassers vorgelegt. Unter kontinuierlichem Stickstoffstrom und Rühren werden 3 g Styrol und 0,3 g Divinylbenzol hinzupipettiert. Das Lösungsgemisch wird auf 70° C erwärmt und für weitere 15 min. gerührt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 0,06g Kalium-Peroxodisulfat in 2ml desoxygeniertem Wasser gelöst und zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Dieses wird unter Stickstoffatmosphäre bei 70°C für 15 Stunden gerührt.

Die milchige Reaktionslösung wird anschließend zentrifugiert und das Zentrifugat in THF suspendiert. Zu dieser Suspension wird eine Spatelspitze  $\text{MgSO}_4$  gegeben und diese geschüttelt. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt.

### 4.16 Synthese der Polystyrol-Template in $\text{H}_2\text{O}$

Die Durchführung der Synthese erfolgt analog zu Abschnitt 4.15.

Nach der Synthese verbleibt das Produkt jedoch in  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.17 Beschichtung der Template aus Polystyrol nach der Layer-by-Layer Methode

Verwendete Chemikalien:

Polystyrol-Template	(Synthese 4.16)
Polysodium-4-styrene-sulfonate (PSS)	Aldrich
Poly(diallyldimethylammoniumchloride) (PDADMAC)	Aldrich
NaCl p.a.	Merck

Ansetzen der PSS-Lösung:

In ein 250ml Becherglas werden zu 100ml destilliertem Wasser 2,9g NaCl und 0,11g PSS gegeben. Diese Lösung wird mithilfe eines Magnetrührers bis zur vollständigen Auflösung der Edukte gerührt.

Ansetzen der PDADMAC-Lösung:

In ein 250ml Becherglas werden zu 100ml destilliertem Wasser 2,9g NaCl und 0,51g PDADMAC gegeben. Diese Lösung wird mithilfe eines Magnetrührers bis zur vollständigen Auflösung der Edukte gerührt.

Ansetzen einer 0,1N NaCl-Lösung:

In ein 250ml Becherglas werden zu 100ml destilliertem Wasser 0,6g NaCl gegeben und bis zur vollständigen Auflösung des Salzes gerührt.

### **4.17.1 Erste Beschichtung mit PDADMAC**

In ein 2ml Eppendorfgefäß werden 0,5 ml der Polystyrol-Templatlösung aus Abschnitt 4.16 pipettiert. Zu dieser Lösung werden 0,5ml der PDADMAC-Lösung gegeben. Das Eppendorfgefäß wird für 20 Minuten mit einem Vortex auf Stufe 8 geschüttelt und anschließend in einer Eppendorf Mini-Zentrifuge bei 13500U/Min. für 15 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze vom Zentrifugat entfernt und das Gefäß mit 1ml der PDADMAC-Lösung befüllt. Der Vorgang des Schüttelns, Zentrifugierens und des erneuten Befüllens wird insgesamt zweimal wiederholt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom Zentrifugat entfernt und mit 1ml einer 0,1 molaren NaCl-Lösung vermischt. Das Gefäß wird erneut für 5 Minuten geschüttelt und anschließend bei 13500U/Min. zentrifugiert. Dieser Vorgang dient als Waschvorgang.

### **4.17.2 Zweite Beschichtung mit PSS**

Die überstehende Lösung, nach dem Waschvorgang aus Abschnitt 4.17.1, wird mit einer Spritze entfernt und es wird 1ml der PSS-Lösung zum Zentrifugat hinzugegeben. Das Eppendorfgefäß wird für 20 Minuten mit

einem Vortex auf Stufe 8 geschüttelt und anschließend in einer Eppendorf Mini-Zentrifuge bei 13500U/Min. für 15 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze vom Zentrifugat entfernt und das Gefäß erneut mit 1ml der PSS-Lösung befüllt. Der Vorgang des Schüttelns, Zentrifugierens und des erneuten Befüllens wird insgesamt zweimal wiederholt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom Zentrifugat entfernt und mit 1ml einer 0,1 molaren NaCl-Lösung vermengt. Das Gefäß wird erneut für 5 Minuten geschüttelt und anschließend bei 13500U/Min. zentrifugiert.

### **4.17.3 Dritte Beschichtung mit PDADMAC**

Die überstehende Lösung, nach dem Waschvorgang aus Abschnitt 4.17.2, wird mit einer Spritze entfernt und es wird 1ml der PDADMAC-Lösung zum Zentrifugat hinzugegeben. Das Eppendorfgefäß wird für 20 Minuten mit einem Vortex auf Stufe 8 geschüttelt und anschließend in einer Eppendorf Mini-Zentrifuge bei 13500U/Min. für 15 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze vom Zentrifugat entfernt und das Gefäß erneut mit 1ml der PSS-Lösung befüllt. Der Vorgang des Schüttelns, Zentrifugierens und des erneuten Befüllens wird insgesamt zweimal wiederholt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom Zentrifugat entfernt und mit 1ml einer 0,1 molaren NaCl-Lösung vermengt. Das Gefäß wird erneut für 5 Minuten geschüttelt und anschließend bei 13500U/Min. zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird entfernt und das Gefäß mit 1ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Kapselsuspension wird für 10 Minuten mit einem Vortex auf Stufe 8 geschüttelt.

## **4.18 Beschichtung der Nanopartikel**

### **4.18.1 Beschichtung der Nanopartikel mit SDS**

Verwendete Chemikalien:

Natriumdodecylsulfat (SDS)

Merck

Partikellösung

Synthese 4.1

Ansetzen der SDS-Lösung:

In ein 200ml Becherglas werden 100ml destilliertes Wasser gefüllt und anschließend 0,2g Natriumdodeylsulfat hinzugegeben und mit einem Magnetrührer bis zur vollständigen Auflösung des SDS's bei Raumtemperatur gerührt.

In ein 2ml Eppendorfgefäß werden 0,5ml der Partikellösung aus Abschnitt 4.1 pipettiert und anschließend 1,5ml der SDS-Lösung hinzugegeben. Das Eppendorfgefäß wird für 20 Minuten mit einem Vortex auf Stufe 8 geschüttelt und anschließend in einer Eppendorf Mini-Zentrifuge bei 10000U/Min. für 5 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze vom Zentrifugat entfernt und das Gefäß erneut mit 1,5ml der SDS-Lösung gefüllt. Dieser Vorgang wird insgesamt zweimal wiederholt.

### **4.18.2 Beschichtung der Nanopartikel mit DTAC**

Verwendete Chemikalien:

Dodecyltrimethylammoniumchlorid	Aldrich
Partikellösung	Synthese 4.1

Ansetzen der DTAC-Lösung:

In ein 200ml Becherglas werden 100ml destilliertes Wasser gefüllt und 0,56g Dodecyltrimethylammoniumchlorid hinzugegeben und mit einem Magnetrührer bis zur vollständigen Auflösung des DTAC's bei Raumtemperatur gerührt.

Die Beschichtung wird analog zur Versuchsdurchführung in Abschnitt 4.18.1 durchgeführt. Es wird jedoch anstelle der SDS-Lösung die DTAC-Lösung verwendet.

## **4.19 Magnetische Markierung der Nanokapseln**

### **4.19.1 Markierung der Kapseln mit SDS-beschichteten Nanopartikeln**

Verwendete Chemikalien:

Kapselsuspension aus Versuchsdurchführung 4.17.3

Nanopartikel aus Versuchsdurchführung 4.18.1

Versuchsvorbereitung:

Um größere Agglomerate aus der Partikellösung zu entfernen, werden 2ml der Nanopartikellösung in ein 2ml Eppendorfgefäß pipettiert und mit einer Eppendorf Minizentrifuge bei 6000U/Min. zwei Minuten lang zentrifugiert. Im Gefäß befindet sich über dem Zentrifugat eine klare, bräunliche Lösung. Von dieser klaren Lösung werden mit einer 1ml Spritze 1ml langsam entfernt, sodass keine Agglomerate des Zentrifugates mit in die Spritze gelangen.

Versuchsdurchführung:

Es werden 0,5ml der Kapselsuspension in ein 2ml Eppendorfgefäß pipettiert. Zu dieser Suspension wird 1ml der zuvor entfernten Partikellösung hinzugegeben. Das Gefäß wird 20 Minuten mit einem Vortex geschüttelt (Stufe 8).

### **4.19.2 Markierung der Kapseln mit DTAC-beschichteten Nanopartikeln**

Verwendete Chemikalien:

Kapselsuspension aus Versuchsdurchführung 4.17.3

Nanopartikel aus Versuchsdurchführung 4.18.2

Versuchsvorbereitung:

Die Versuchsvorbereitung verläuft wie in Abschnitt 4.19.1 beschrieben, jedoch wird die Partikellösung aus Abschnitt 4.18.2 verwendet.

Versuchsdurchführung:

Die Versuchsdurchführung wird analog zu Abschnitt 4.19.1 durchgeführt.

## **4.20 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie**

Alle  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser Arbeit wurden mit einem Avance 400 (400 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die für die Spektroskopie verwendeten Parameter können dem Anhang entnommen werden.



## 5. Zusammenfassung

Die theoretisch berechnete Signallinienform eines NMR-Spektrums, welches die Streufelder magnetischer Nanopartikel in einem äußeren Magnetfeld erfasst, konnte experimentell durch eine Polymermatrix bestätigt werden.

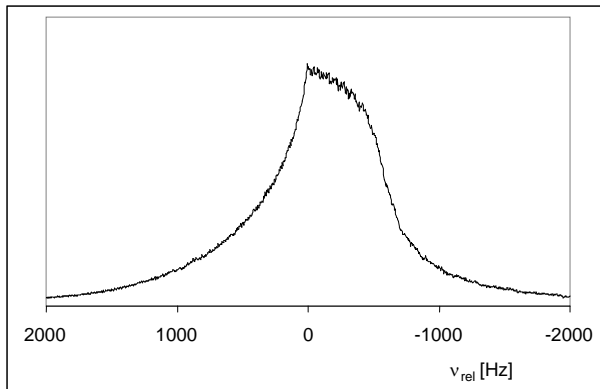


Abbildung 5.1: Theoretische NMR-Signallinienform eines Resonanzexperimentes in Gegenwart magnetischer Nanopartikel.

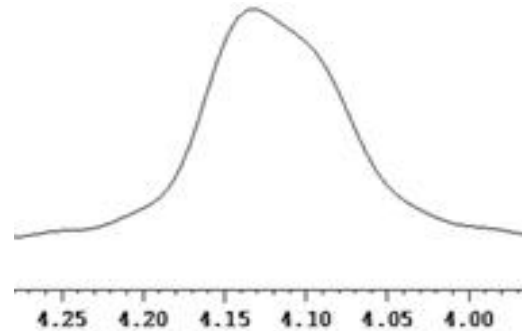


Abbildung 5.2: Experimentelles NMR-Spektrum eines Resonanzexperimentes in Gegenwart magnetischer Nanopartikel.

Um die magnetischen Streufelder der Nanopartikel in einem einzigen NMR-Spektrum zu erfassen, ist ein System erforderlich, das gleichzeitig eine stark eingeschränkte transversale Diffusion und eine hohe Rotationsdiffusion besitzt. Eine Polymermatrix aus Polyvinylalkohol, welche mit 2,2,2-trichlorethyl-di-chlorophosphit phosphoryliert wird, erfüllt diese Bedingungen. Dabei fungieren die Phosphorylgruppen des Polymers als Sonde in der Umgebung der magnetischen Partikel. Es konnte gezeigt werden, dass der Vernetzungsgrad der Polymere die transversale Diffusion der betrachteten Spins bei Erhalt der Rotationsdiffusion beeinflusst. Auf diese Weise konnte ein vernetztes Polymersystem entwickelt werden, mit dessen Hilfe die magnetischen Streufelder der Partikel NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

Der auf dieser Grundlage basierende Zusammenhang, zwischen transversaler Diffusion der betrachteten Spins und Signalbreite und Signallinienform eines NMR-Spektrums in Gegenwart magnetischer Partikel,

ermöglicht die Untersuchungen von Diffusionsprozessen auf molekularer Ebene.

Desweiteren wurden in dieser Arbeit durch eine gezielte Beschichtung dieser Partikel, Nanokapseln magnetisch markiert.

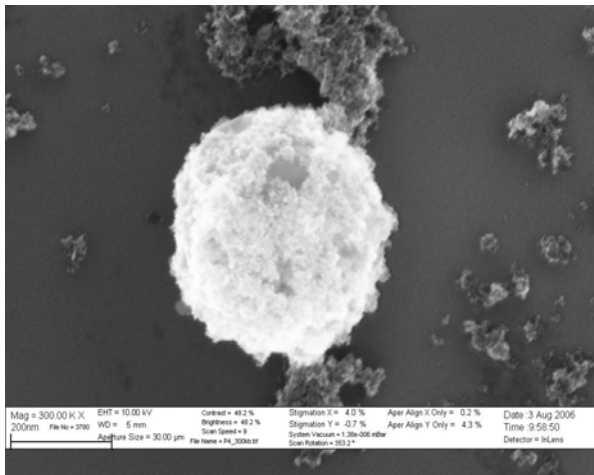


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme einer Nanokapsel, die mit beschichteten Nanopartikeln benetzt ist.

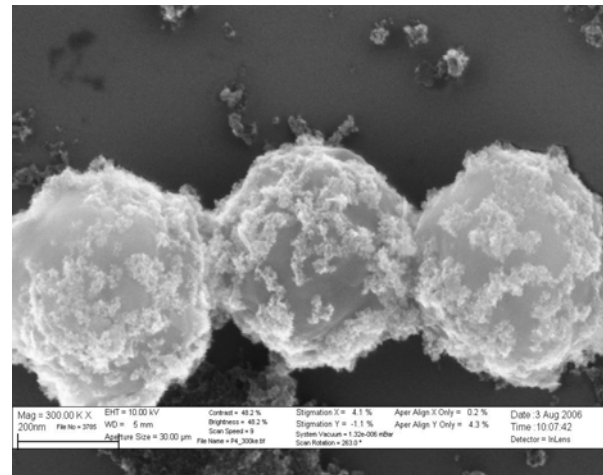


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme dreier Nanokapseln, die mit beschichteten Nanopartikeln benetzt sind.

Die zuvor synthetisierten Nanokapseln nach der Layer-by-Layer Methode wurden erfolgreich mit magnetischen Partikeln markiert, dessen Polyelektrolytschicht die entgegengesetzte Ladung besitzt, wie die äußere Schicht der Kapseln.

Im Gegensatz zur Methode, bei der bereits mit jeder Schichtauftragung auf den Kapselkern magnetische Partikel eingeschlossen werden, wurde bei diesem Verfahren untersucht, inwieweit sich bereits abgeschlossene Kapselsysteme durch äußere Penetration magnetisch markieren lassen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Wechselwirkungen unterschiedlich geladener Polyelektrolyte auf den jeweiligen Oberflächen der Kapseln und der Partikel, sich die Kapseln mit den Partikeln markieren lassen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Elektronische Quelle <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/cfn/experimente.php>
- [2] R.E.Rosensweig, (1985). *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press 1985
- [3] A.Terheiden, M.Michaelsen, G.Dyker, C.Mayer, *Magnetohydrodynamics* **39** (2003) 15.
- [4] Elektronische Quelle <http://www.chemie.de/lexikon/d/Magnetit>
- [5] Elektronische Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Hysteresis#Hysteresiskurve>
- [6] Elektronische Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ferrofluide>
- [7] Elektronische Quelle :<http://de.wikipedia.org/wiki/Ferrofluide>
- [8] Elektronische Quelle :<http://de.wikipedia.org/wiki/Magnetit>
- [9] Elektronische Quelle:  
[http://www.wmi.badw.de/publications/theses/Brandlmaier\\_Diplomarbeit\\_2006.pdf](http://www.wmi.badw.de/publications/theses/Brandlmaier_Diplomarbeit_2006.pdf)
- [11] Elektronische Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Magnetit>
- [12] B. Tosh, C.N. Saikia, N.N. Dass. *Development of a Nonaqueous Solvent System*. J.Applied Polymer Science, **Vol.74**, 663-669 (1999).
- [13] Claire S. Peyratout, L. Dähne. *Maßgeschneiderte Polyelektrolyt-Mikrokapseln*. Angew. Chem. 2004, **116**, 3850-3872
- [14] Y. S. Kang, S. Risbud. *Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles*. Chem. Mater. **1996**, 8, 2209-2211
- [15] K. Min, J. Hu, C. Wang, *Surface Modifikation of Polystyrene Latex Particles*. J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 892-900 (2002)
- [16] K.Furusawa, W.Norde, *A method for preparing surfactant-free polystyrene lattices of high surface charge*. Kolloid-Z. u. Z. Polymere **250**, 908-909 (1972).
- [17] D. Shchukin, I. Radtchenko, *Synthesis of Nanosized Magnetic Ferrite Particles*. J.Phys.Chem.B 2003, 107, 86-90
- [18] A. Kotera, K. Furusawa, Colloid chemical studies of polystyrene lattices. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 239, Heft 2
- [19] F. Caruso, M. Spasova, Magnetic Nanocomposite Particles and Hollow Spheres. Chem. Mater. **2001**, 13, 109-116
- [20] K. Ogilvie, M.J. Nemer, *The synthesis of phosphate analogues of ribonucleotides*. Tetrahedron Letters Vol. 21, pp 4145-4148.
- [21] K. Ogilvie, R. T. Pon, *The chemical synthesis of oligoribonucleotides VII. Nucleic Acids Research*, Vol. 8 Nr. 9 1980.

- [22] K. Ogilvie, N. Theriault, The synthesis of 2-5-linked oligoribonucleotides. Tetrahedron Letters No. 23, 2111 – 2114
- [23] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman & Hall, London (1991).
- [24] D. Craik, *Magnetism, principles and applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1995).
- [25] A. C. SPIVEY and S. J. WOODHEAD, *Synthetic methods Part (v) Protecting groups*, Department of Chemistry, Brook Hill, University of Sheffield, Sheffield, S3 7HF, UK

## Anhang A

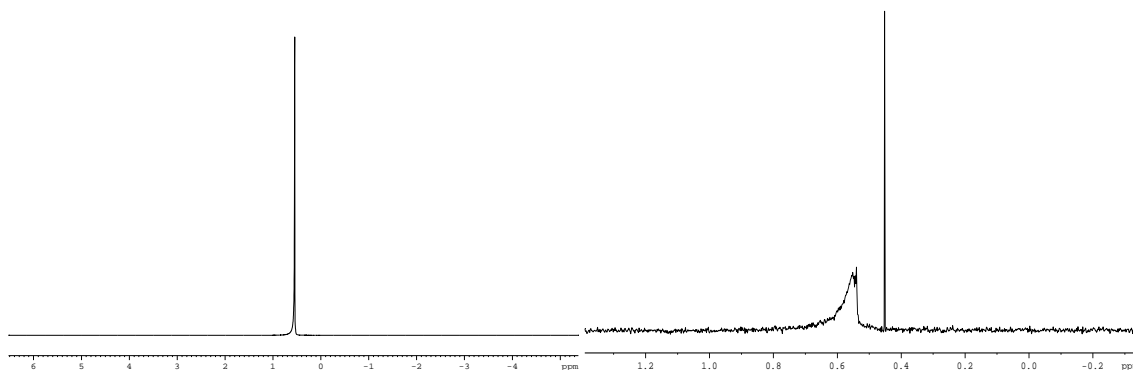


Abbildung 3.1:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur.

Abbildung 3.2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur.

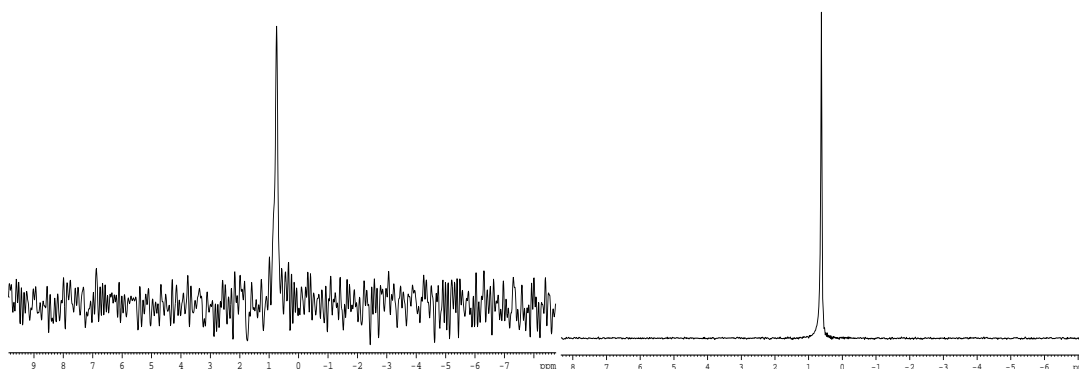


Abbildung 3.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse.

Abbildung 3.4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse. Die Reaktionslösung wurde aufkonzentriert.

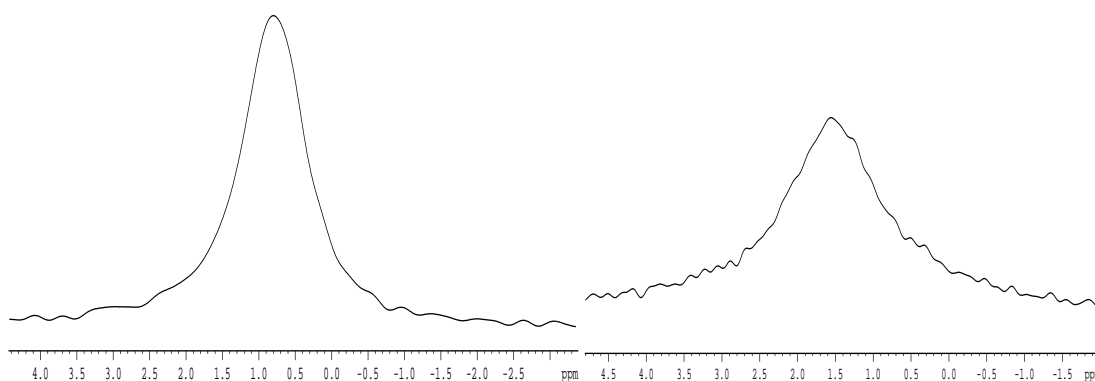


Abbildung 3.5:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur in Gegenwart magnetischer Partikel mit einem Verdünnungsfaktor von 1/1000.

Abbildung 3.7:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei 267K im Gelzustand in Gegenwart magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

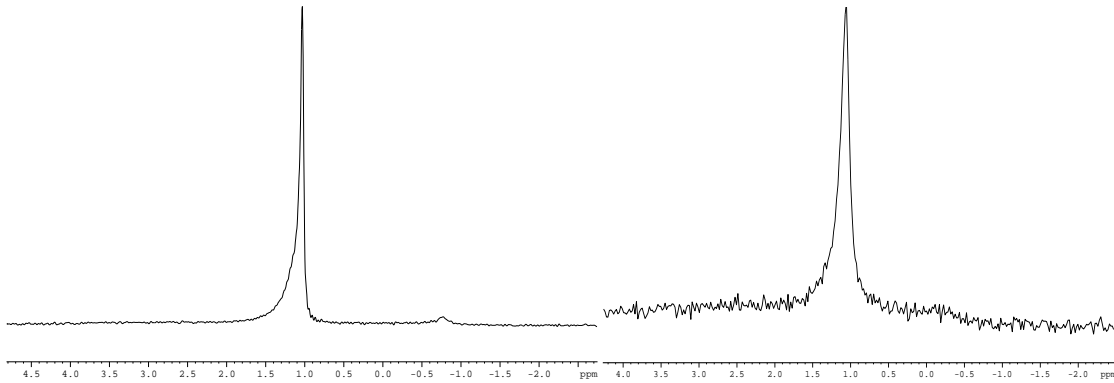


Abbildung 3.8:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/1 bei 267K im Gelzustand ohne magn. Partikel.

Abbildung 3.11:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei 267K im Gelzustand ohne magn. Partikel.

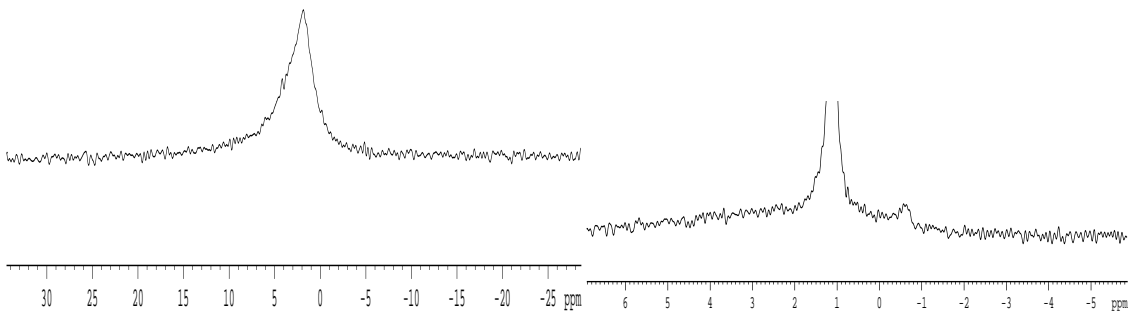


Abbildung 3.12:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei 267K im Gelzustand in Gegenwart magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

Abbildung 3.14:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei 267K im Gelzustand ohne magn. Partikel.

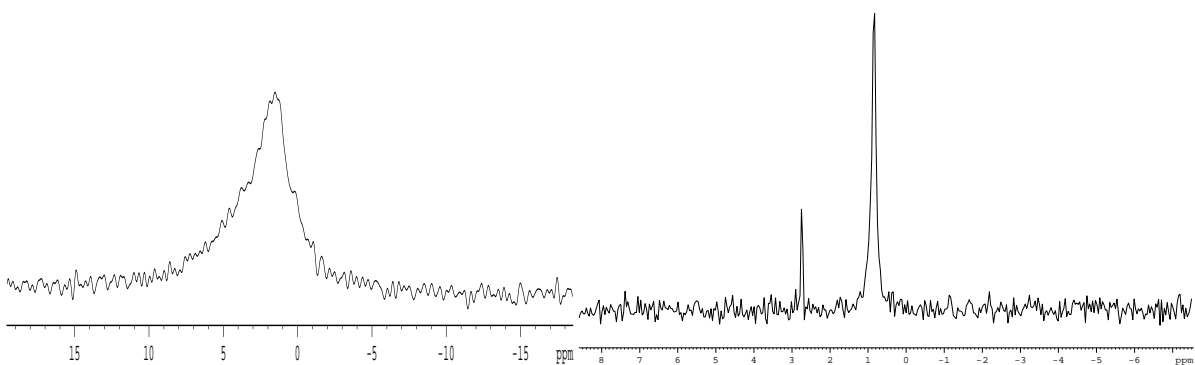


Abbildung 3.15:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei 267K im Gelzustand in Gegenwart magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

Abbildung 3.18:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei Raumtemperatur ohne magn. Partikel.

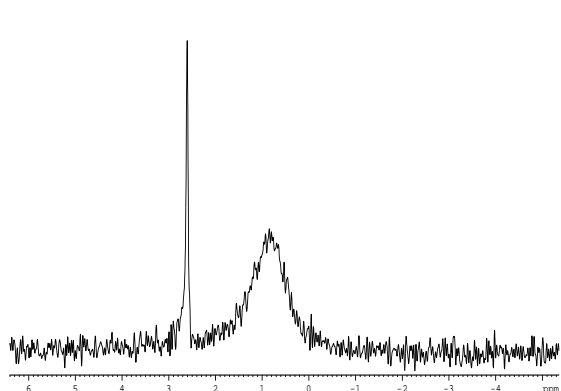


Abbildung 3.19:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei 267K im Gelzustand mit magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

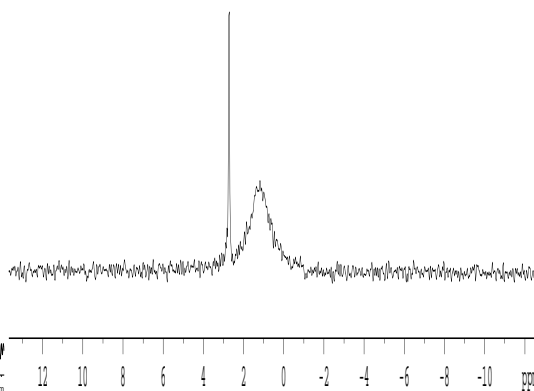


Abbildung 3.20:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/20 bei 267K im Gelzustand mit magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/1000).

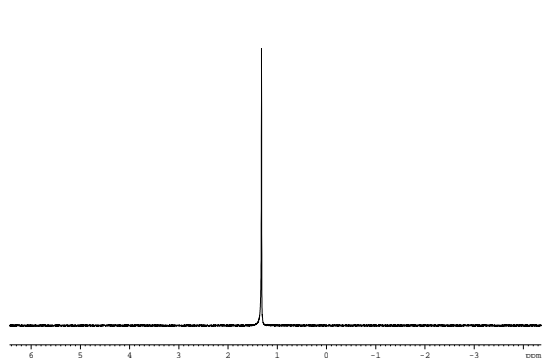


Abbildung 3.21:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 2mal gewechselt wurde.

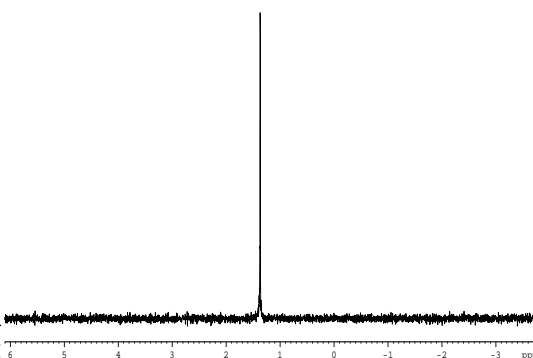


Abbildung 3.22:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 3mal gewechselt wurde.

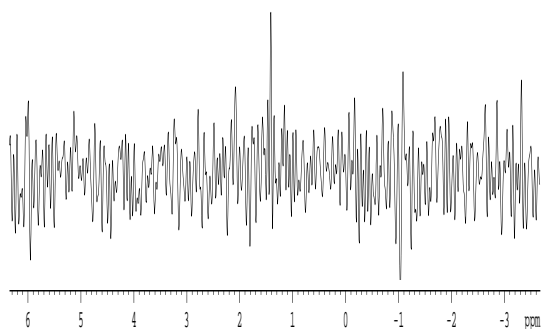


Abbildung 3.23:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 4mal gewechselt wurde.

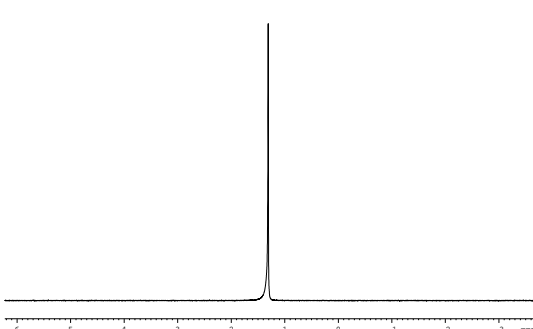


Abbildung 3.25:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 3mal gewechselt wurde.

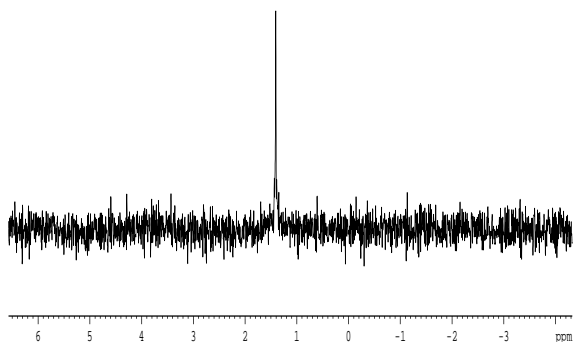


Abbildung 3.26:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 4mal gewechselt wurde.

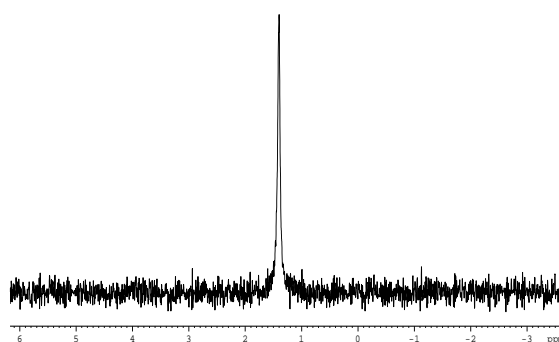


Abbildung 3.27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung mit einem Eduktverhältnis von 1/10 bei Raumtemperatur nach einer Dialyse, bei der das Wasser 4mal gewechselt wurde. Die Lösung wurde auf 35% des ursprünglichen Volumens eingedampft.

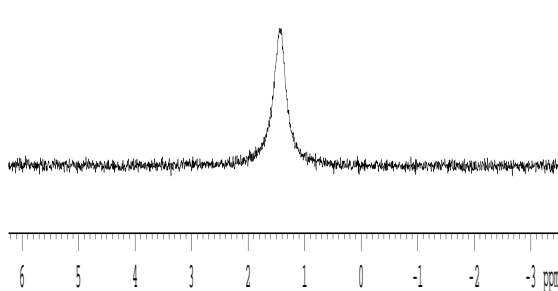


Abbildung 3.28:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum derselben Lösung aus Abbildung 3.27 allerdings mit Partikeln (Verdünnungsfaktor 1/10000)

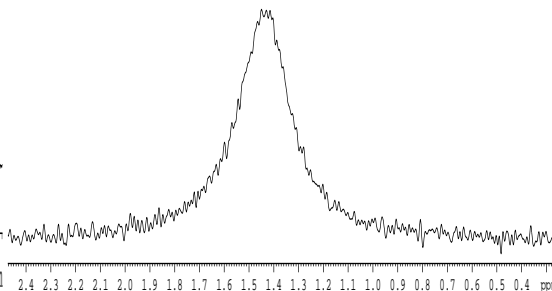


Abbildung 3.29: Vergrößerung des Signals aus Abbildung 3.28-

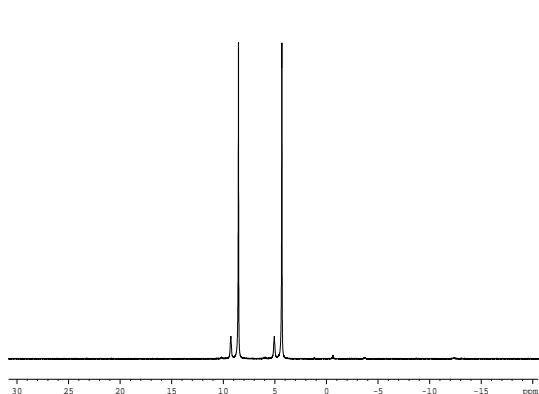


Abbildung 3.30:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung in THF bei Raumtemperatur. Phosphorylierungsreagenz ist dichlorophosphit.

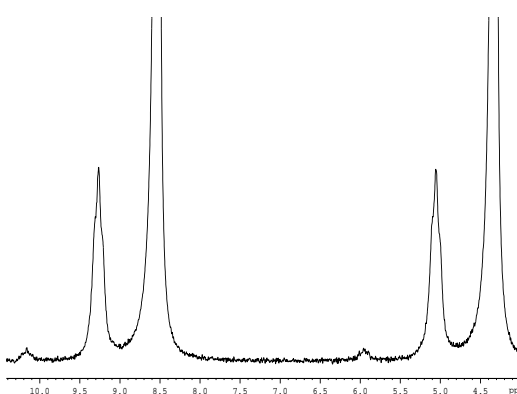


Abbildung 3.32: Vergrößerung von Abbildung 3.30.



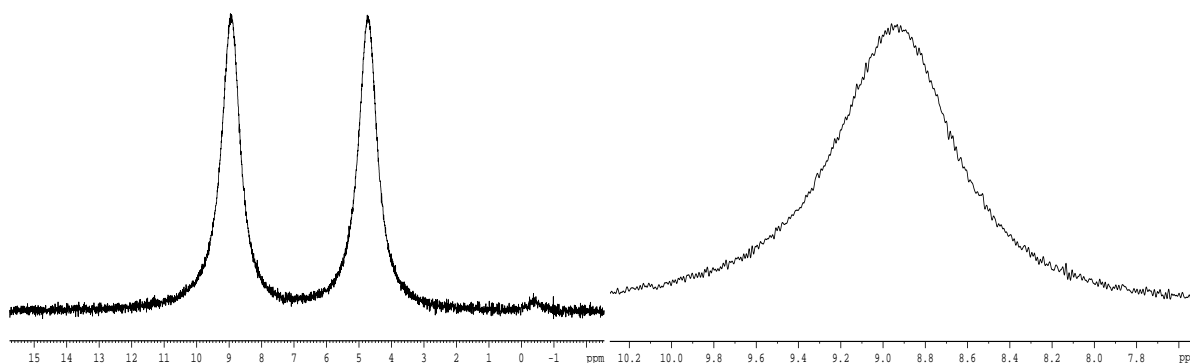


Abbildung 3.34:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der PPVA-Lösung aus Spektrum 3.28, welche bis zur Siede erhitzt und 24Std. gerührt wurde.

Abbildung 3.35: Vergrößerte Darstellung des linken Signals aus Abbildung 3.34.

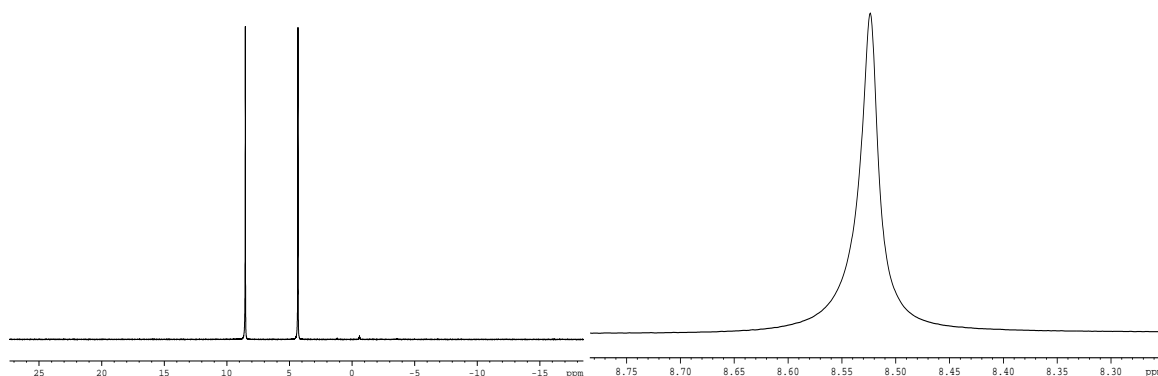


Abbildung 3.36:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der PPVA-Lösung aus Spektrum 3.29, welche 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert wurde.

Abbildung 3.37: Vergrößerte Darstellung des linken Signals aus Abbildung 3.36.

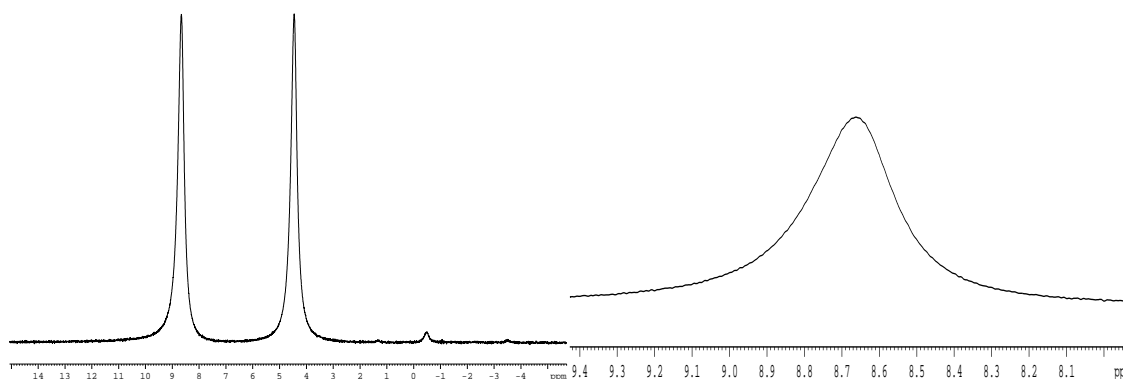


Abbildung 3.38:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der PPVA-Lösung aus Spektrum 3.30 in Gegenwart magn. Partikel (Verdünnungsfaktor 1/10000).

Abbildung 3.39: Vergrößerte Darstellung des linken Signals aus Abbildung 3.38.

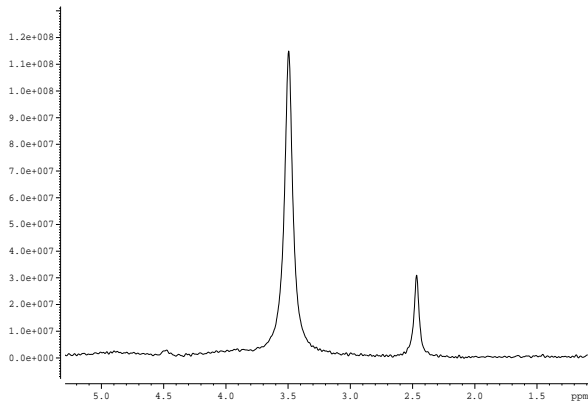


Abbildung 3.41:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung in DMAc/LiCl bei Raumtemperatur **ohne** magn. Partikel.

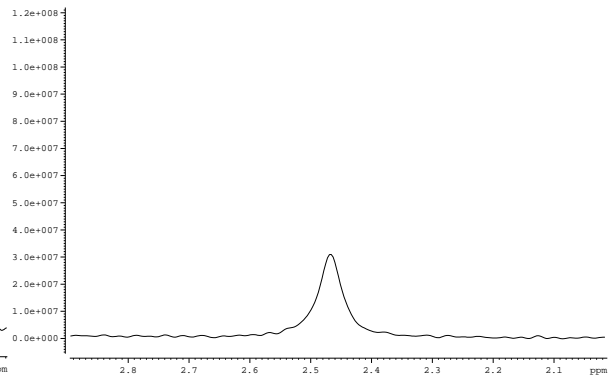


Abbildung 3.42: Vergrößerte Darstellung des linken Signals aus Abbildung 3.41.

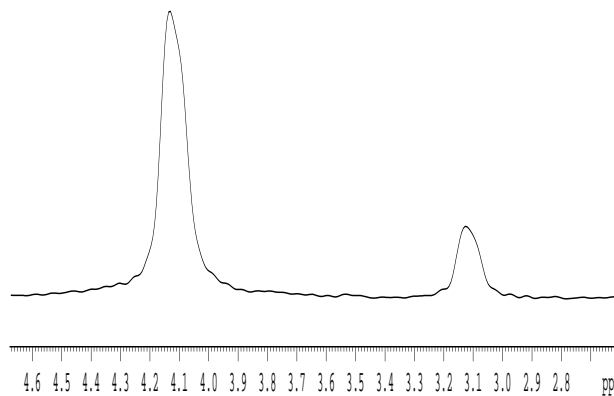


Abbildung 3.44:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer PPVA-Lösung in DMAc/LiCl bei Raumtemperatur **mit** magn. Partikeln.

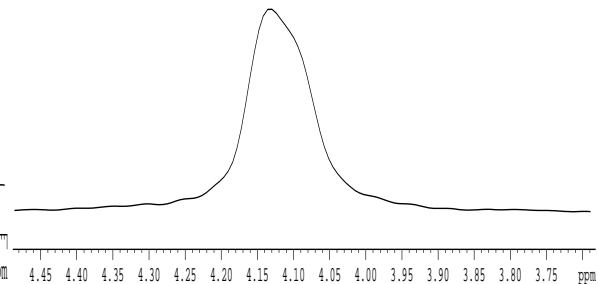


Abbildung 3.45: Vergrößerte Darstellung des linken Signals aus Abbildung 3.44.

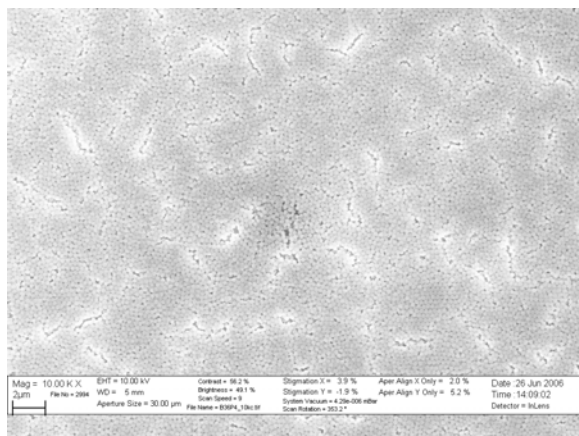


Abbildung 3.47: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 10000facher Vergrößerung.

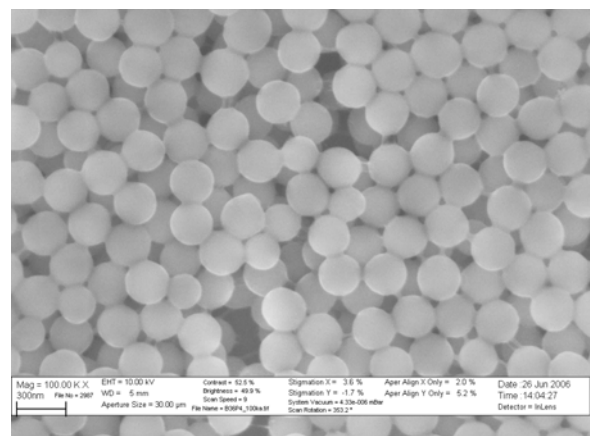


Abbildung 3.48: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 50000facher Vergrößerung.

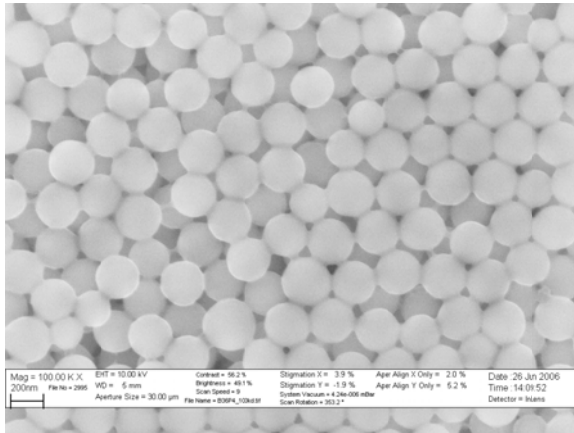


Abbildung 3.49: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 50000facher Vergrößerung.

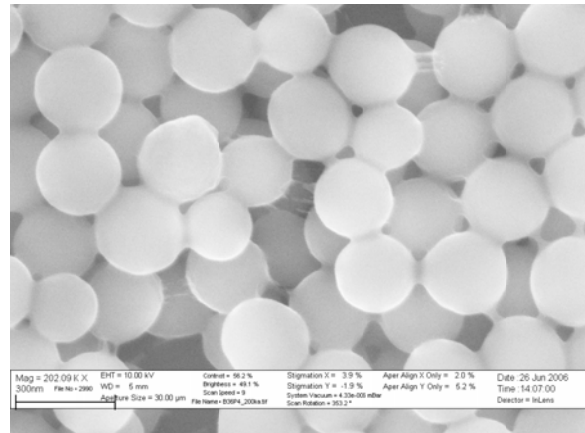


Abbildung 3.50: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung bei 100000facher Vergrößerung.

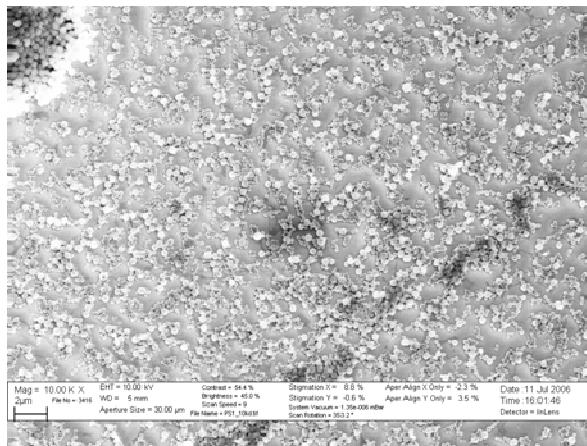


Abbildung 3.51: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit erhöhter Initiatorkonzentration bei 10000facher Vergrößerung.

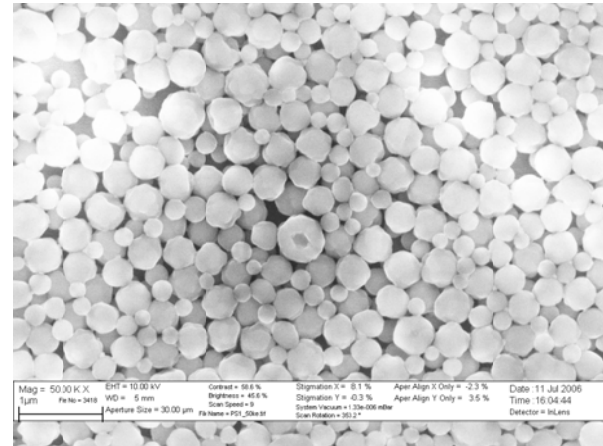


Abbildung 3.52: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit erhöhter Initiatorkonzentration bei 50000facher Vergrößerung.

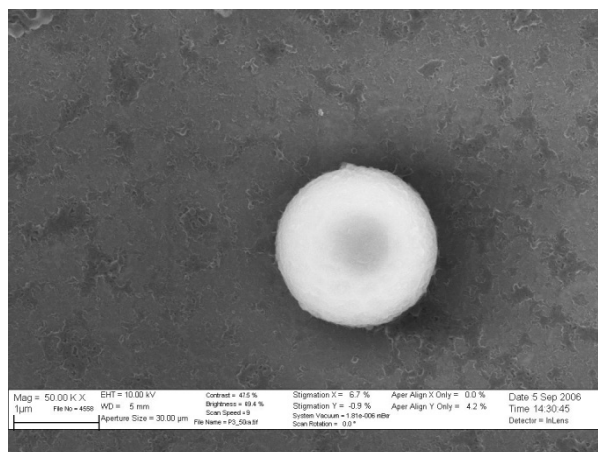


Abbildung 3.54: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit verringerter Initiatorkonzentration bei 50000facher Vergrößerung.

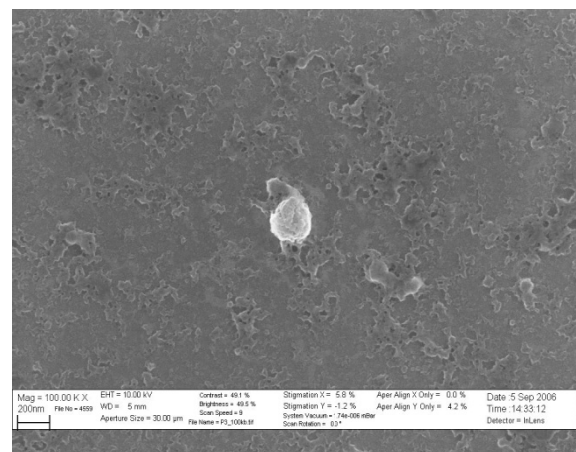


Abbildung 3.55: REM-Aufnahme einer PS-Templat-Lösung mit verringerter Initiatorkonzentration bei 100000facher Vergrößerung.

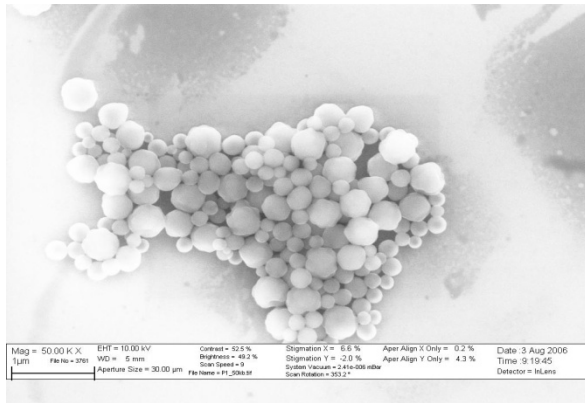


Abbildung 3.56: REM-Aufnahme der ersten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

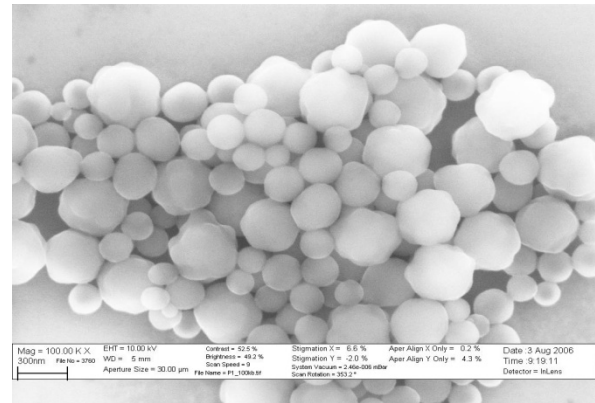


Abbildung 3.57: REM-Aufnahme der ersten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

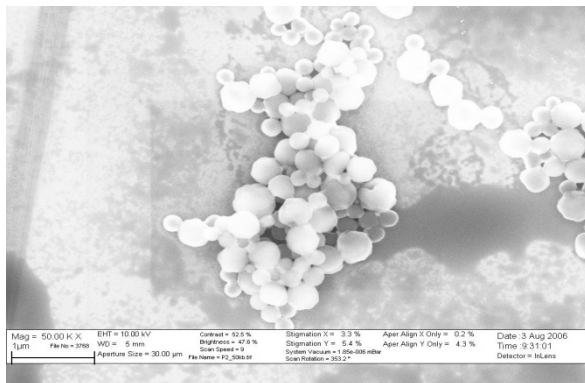


Abbildung 3.58: REM-Aufnahme der zweiten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

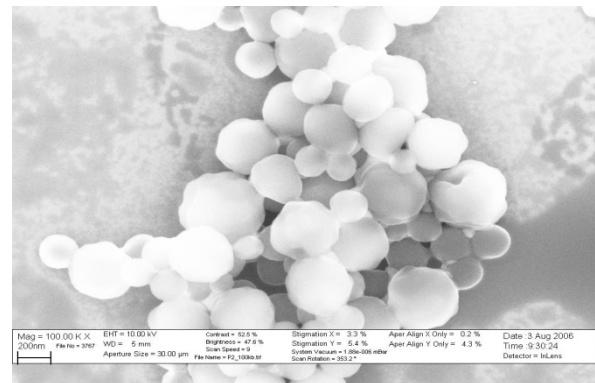


Abbildung 3.59: REM-Aufnahme der zweiten Beschichtung bei 100000facher Vergrößerung.

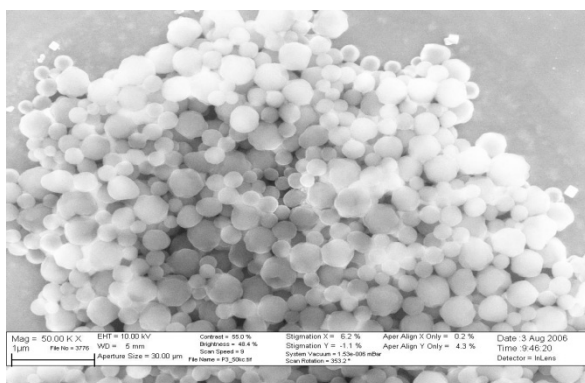


Abbildung 3.60: REM-Aufnahme der dritten Beschichtung bei 50000facher Vergrößerung.

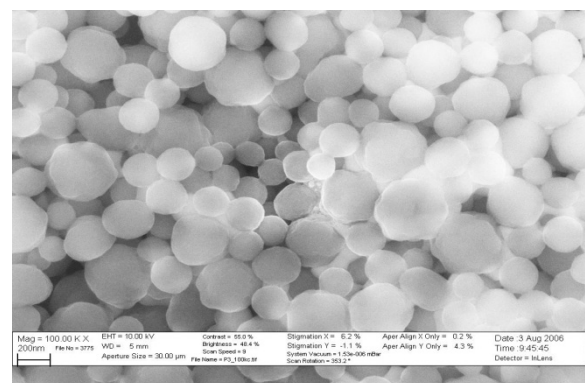


Abbildung 3.61: REM-Aufnahme der vierten Beschichtung bei 100000facher Vergrößerung.



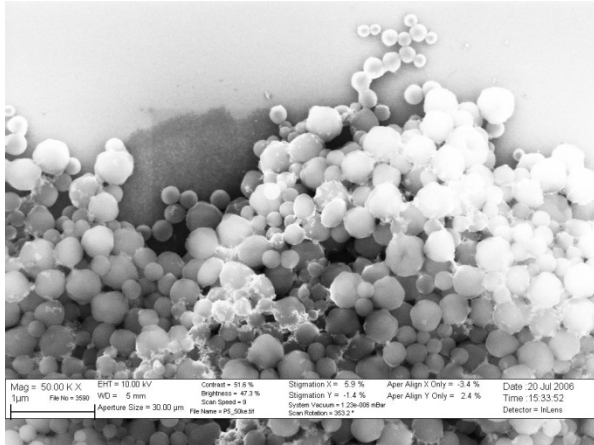


Abbildung 3.64: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 50000facher Vergrößerung.

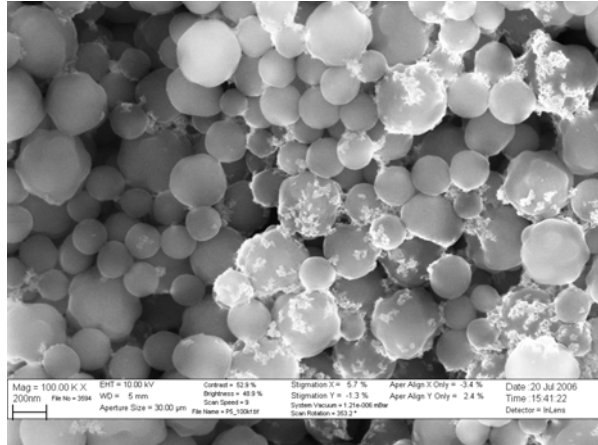


Abbildung 3.65: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

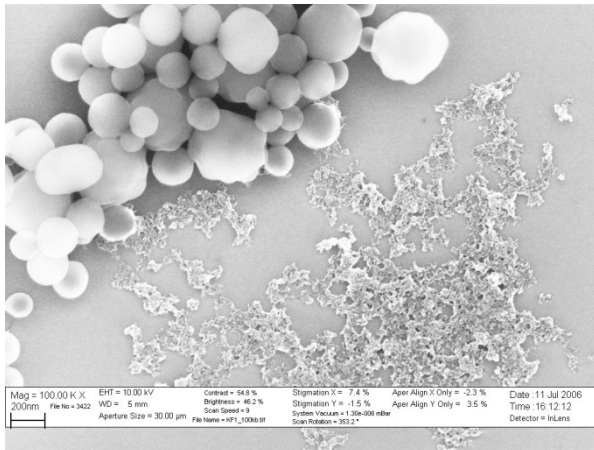


Abbildung 3.66: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

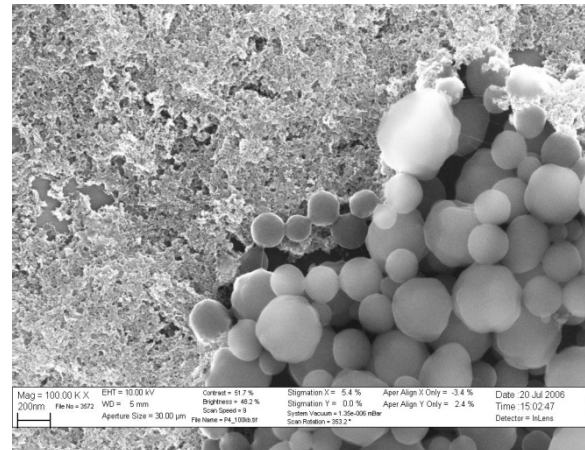


Abbildung 3.67: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

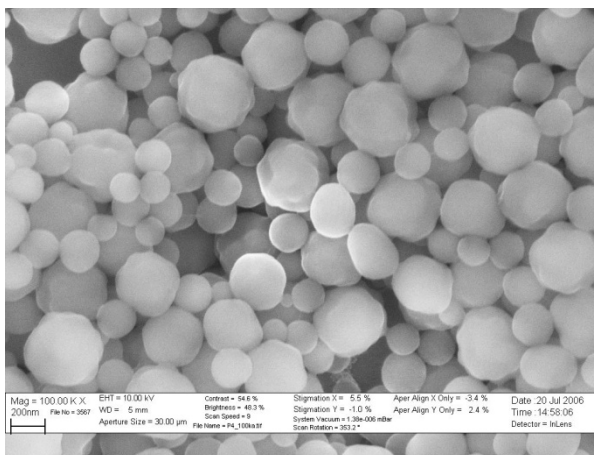


Abbildung 3.68: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit DTAC-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

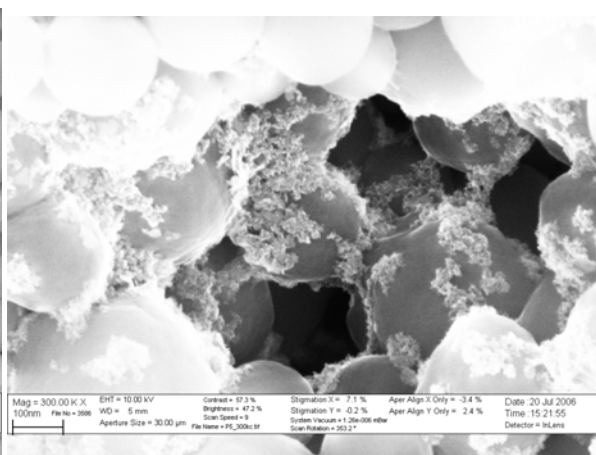


Abbildung 3.69: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.

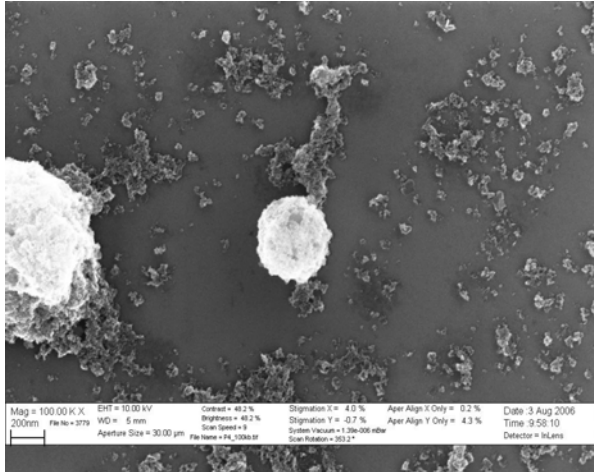


Abbildung 3.70: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

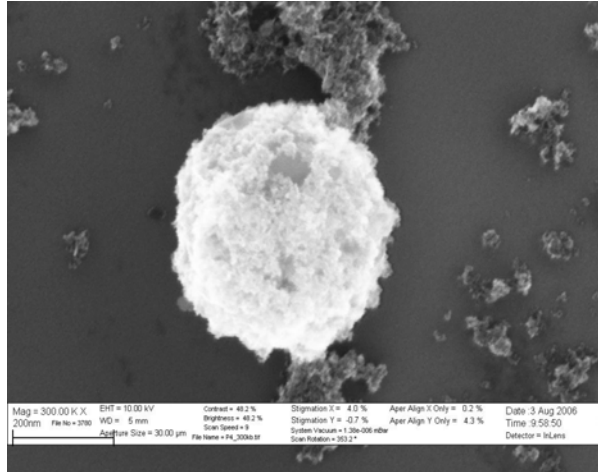


Abbildung 3.71: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.

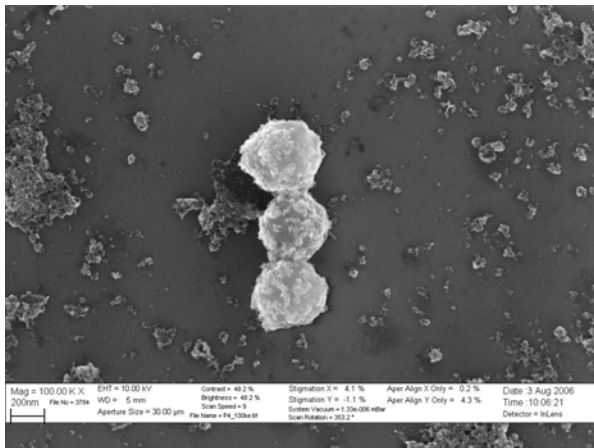


Abbildung 3.72: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 100000facher Vergrößerung.

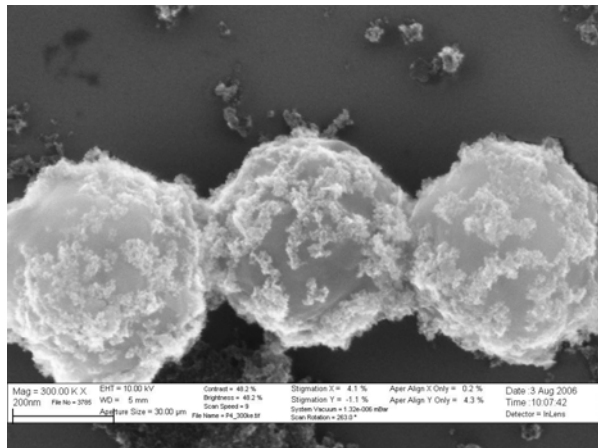


Abbildung 3.73: REM-Aufnahme der magnetisch markierten Nanokapseln mit SDS-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln bei 300000facher Vergrößerung.

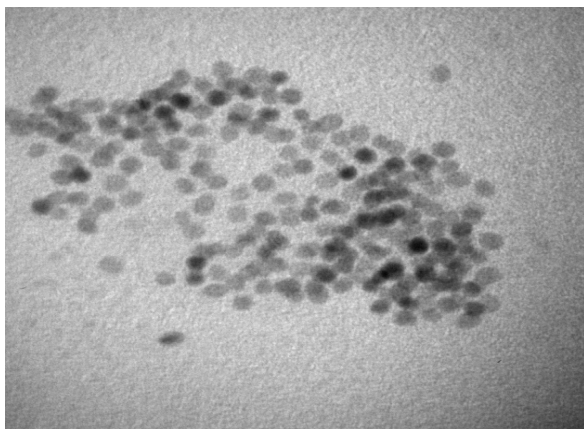


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bei 300000facher Vergrößerung.

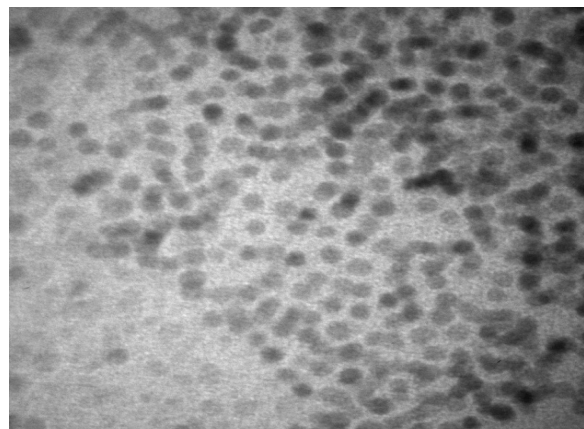


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel bei 300000facher Vergrößerung.



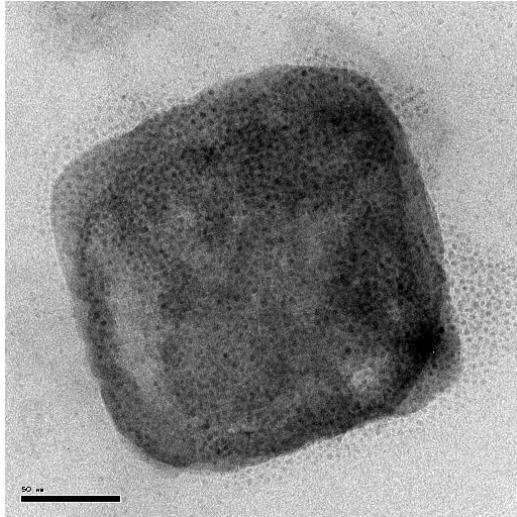


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die mit Synperonic beschichtet wurden, bei 63000facher

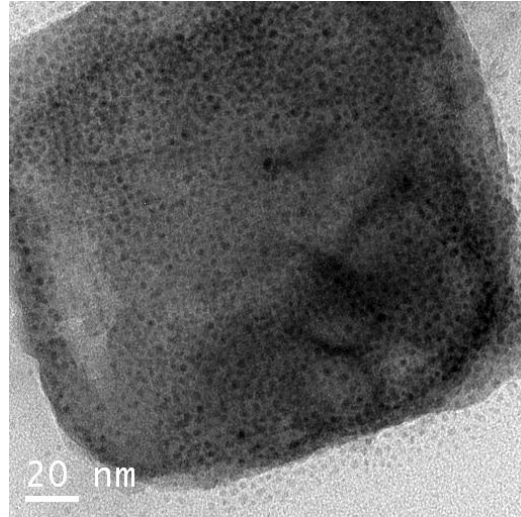


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahme der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die mit Synperonic beschichtet wurden, bei 86000facher

## Anhang B (NMR-Parameter)

Bei dem verwendeten NMR-Gerät handelt es sich um das Avance 400 (400MHz) der Firma Bruker. Die verwendete Software ist Topspin 1.3. Im Folgenden sind alle Parameter der Software aufgelistet, mit denen die Messungen durchgeführt wurden.

Die Proben befanden sich in einem koaxialen Röhrchensystem. Das innenliegende 5mm Röhrchen war mit der Probe befüllt, während sich im äußeren 10mm Röhrchen die Lock-Referenzsubstanz ( $\text{CDCl}_3$ ) befand.

```
##TITLE= Parameter file, TOPSPIN          Version 1.3
##JCAMPDX= 5.0
##DATATYPE= Parameter Values
##ORIGIN= UXNMR, Bruker Analytische Messtechnik GmbH
##OWNER= root
$$ 2007-04-17 06:36:43.640 +0200 andreas@AVANCE
$$ D:/data/andreas/nmr/PVA-210207/16/acqus
##$AMP= (0..31)
100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
##$ANAVPT= -1
##$AQSEQ= 0
##$AQ_mod= 3
##$AUNM= <au_zg>
##$AUTOPOS= <>
##$BF1= 161.975593
##$BF2= 400.13
##$BF3= 161.975593
##$BF4= 161.975593
##$BF5= 500.13
##$BF6= 500.13
##$BF7= 500.13
##$BF8= 500.13
##$BYTORDA= 1
##$CFDGTYP= 2
##$CFRGTY= 9
##$CHEMSTR= <none>
##$CNST= (0..63)
1 1 145 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
##$CPDPRG= <waltz16>
##$CPDPRG1= <>
##$CPDPRG2= <waltz16>
##$CPDPRG3= <>
##$CPDPRG4= <mlev>
##$CPDPRG5= <mlev>
##$CPDPRG6= <mlev>
##$CPDPRG7= <mlev>
##$CPDPRG8= <mlev>
##$CPDPRGB= <>
##$CPDPRGT= <>
##$D= (0..63)
```



## Anhang B

---

```
0 2 0 0 0 0 0 0 0 0.06 0 0.03 2e-05 3e-06 0 0 0.0002 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0
##$DATE= 1176784599
##$DBL= (0..7)
120 120 120 11 120 120 24 19
##$DBP= (0..7)
150 150 150 150 150 150 150 150
##$DBP07= 0
##$DBPNAM0= <>
##$DBPNAM1= <>
##$DBPNAM2= <>
##$DBPNAM3= <>
##$DBPNAM4= <>
##$DBPNAM5= <>
##$DBPNAM6= <>
##$DBPNAM7= <>
##$DBPOAL= (0..7)
0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
##$DBPOFFS= (0..7)
0 0 0 0 0 0 0 0
##$DE= 5
##$DECBNUC= <off>
##$DECIM= 48
##$DECNUC= <off>
##$DECSTAT= 4
##$DIGMOD= 1
##$DIGTYP= 8
##$DL= (0..7)
0 0 52 120 120 21 21 25
##$DP= (0..7)
150 150 150 150 150 150 150 150
##$DP07= 0
##$DPNAME0= <>
##$DPNAME1= <>
##$DPNAME2= <>
##$DPNAME3= <>
##$DPNAME4= <>
##$DPNAME5= <>
##$DPNAME6= <>
##$DPNAME7= <>
##$DPOAL= (0..7)
0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
##$DPOFFS= (0..7)
0 0 0 0 0 0 0 0
##$DQDMODE= 0
##$DR= 18
##$DR_end= 6
##$DR_set= 12
##$DR_strt= 12
##$DS= 0
##$DSLST= <SSSSSSSSSSSSSSSS>
##$DSPFIRM= 3
##$DSPFVS= 15
##$DTYPA= 0
##$EXP= <PS done>
##$F1LIST= <111111111111111>
##$F2LIST= <222222222222222>
##$F3LIST= <333333333333333>
##$FCUCHAN= (0..9)
```

```
0 1 2 0 0 0 0 0 0
##$FL1= 90
##$FL2= 90
##$FL3= 90
##$FL4= 90
##$FOV= 20
##$FQ1LIST= <freqlist>
##$FQ2LIST= <freqlist>
##$FQ3LIST= <freqlist>
##$FQ4LIST= <freqlist>
##$FQ5LIST= <freqlist>
##$FQ6LIST= <freqlist>
##$FQ7LIST= <freqlist>
##$FQ8LIST= <freqlist>
##$FRQLO3= 24038.4615384615
##$FRQLO3N= 0
##$FS= (0..7)
0 0 0 0 0 83 83 83
##$FTLPGN= 0
##$FW= 625000
##$FnMODE= 0
##$GP031= 0
##$GPNAM0= <sine.100>
##$GPNAM1= <sine.100>
##$GPNAM10= <sine.100>
##$GPNAM11= <sine.100>
##$GPNAM12= <sine.100>
##$GPNAM13= <sine.100>
##$GPNAM14= <sine.100>
##$GPNAM15= <sine.100>
##$GPNAM16= <sine.100>
##$GPNAM17= <sine.100>
##$GPNAM18= <sine.100>
##$GPNAM19= <sine.100>
##$GPNAM2= <sine.100>
##$GPNAM20= <sine.100>
##$GPNAM21= <sine.100>
##$GPNAM22= <sine.100>
##$GPNAM23= <sine.100>
##$GPNAM24= <sine.100>
##$GPNAM25= <sine.100>
##$GPNAM26= <sine.100>
##$GPNAM27= <sine.100>
##$GPNAM28= <sine.100>
##$GPNAM29= <sine.100>
##$GPNAM3= <sine.100>
##$GPNAM30= <sine.100>
##$GPNAM31= <sine.100>
##$GPNAM4= <sine.100>
##$GPNAM5= <sine.100>
##$GPNAM6= <sine.100>
##$GPNAM7= <sine.100>
##$GPNAM8= <sine.100>
##$GPNAM9= <sine.100>
##$GPX= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$GPY= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$GPZ= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

## Anhang B

---

```
##$GRDPROG= <>
##$GRPDLY= -1
##$HDDUTY= 20
##$HDRATE= 20
##$HGAIN= (0..3)
0 0 0 0
##$HL1= 90
##$HL2= 90
##$HL3= 90
##$HL4= 90
##$HOLDER= 0
##$HPMOD= (0..7)
0 0 0 0 0 0 0 0
##$HPPRGN= 0
##$IN= (0..31)
0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001
0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001
0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001 0.001
##$INP= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$INSTRUM= <spect>
##$L= (0..31)
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
##$LFILTER= 100
##$LGAIN= -15
##$LOCKED= yes
##$LOCKFLD= 4974
##$LOCKGN= 132.8999993896484
##$LOCKPOW= -22
##$LOCKPPM= 7.239999977111816
##$LOCNUC= <2H>
##$LOCPHAS= 52.4
##$LOCSHFT= yes
##$LOCSW= 0
##$LTIME= 0.2000000002980232
##$MASR= 4200
##$MASRLST= <masrlst>
##$NBL= 1
##$NC= -2
##$NS= 20000
##$NUC1= <31P>
##$NUC2= <1H>
##$NUC3= <off>
##$NUC4= <off>
##$NUC5= <off>
##$NUC6= <off>
##$NUC7= <off>
##$NUC8= <off>
##$NUCLEI= 0
##$NUCLEUS= <off>
##$O1= -2849.39
##$O2= 1599.999999999627
##$O3= -8098.81504824261
##$O4= -8098.81504824261
##$O5= 0
##$O6= 0
##$O7= 0
##$O8= 0
##$OBSCHAN= (0..9)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

```

##$OVERFLW= 0
##$P= (0..63)
23 16 46 25 50 0 0 0 0 0 0 0 0 2 0 200000 1000 2500 0 600 2500 0 0 0 0
0 250000 23 1000 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0
##$PAPS= 2
##$PARMODE= 0
##$PCPD= (0..9)
100 100 85 100 100 100 100 100 100 100
##$PHCOR= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$PHP= 2
##$PH_ref= 0
##$PL= (0..63)
120 1 4 120 120 120 120 120 120 120 120 120 14.63 120 120 120 120 120
4 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 14.63 120 120 120 120 120
120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120 120
120 120 120 120 120 120 120 120 120 120
##$POWMOD= 0
##$PR= 6
##$PRECHAN= (0..15)
-1 1 2 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1
##$PRGAIN= 0
##$PROBHD= <10 mm Multinuclear Z3831/0111
>
##$PROSOL= no
##$PULPROG= <zgig>
##$PW= 0
##$PYNM= <acqu.py>
##$PYNMP= <proc.py>
##$QNP= 2
##$QS= (0..7)83 83 83 83 83 83 83 83
##$QSB= (0..7)83 83 83 83 83 83 83 83
##$RD= 0
##$RECCHAN= (0..15)
-1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1
##$RECPH= 0
##$RG= 8192
##$RO= 14
##$ROUTWD1= (0..23)
1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
##$ROUTWD2= (0..23)
1 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 0 0 0
##$RPUUSED= (0..8)
0 0 0 0 0 0 0 0
##$RSEL= (0..9)
0 1 2 0 0 0 0 0 0
##$S= (0..7)
83 83 83 83 83 83 83 83
##$SEOOUT= 0
##$SFO1= 161.97274361
##$SFO2= 400.1316
##$SFO3= 161.967494184952
##$SFO4= 161.967494184952
##$SFO5= 500.13
##$SFO6= 500.13
##$SFO7= 500.13
##$SFO8= 500.13
##$SOLVENT= <CDCl3>
##$SP= (0..31)

```

```
1 120 120 120 0 0 120 120 0 0 0 120 0 0 120 0 150 150 120 120.87 118.96
122.27 114.95 150 150 150 150 150 150 120 150 120
##$SP07= 0
##$SPECTR= 0
##$SPNAM0= <gauss>
##$SPNAM1= <Gaus1.1000>
##$SPNAM10= <gauss>
##$SPNAM11= <Gaus1.1000>
##$SPNAM12= <gauss>
##$SPNAM13= <gauss>
##$SPNAM14= <Gaus1.1000>
##$SPNAM15= <Gaus1.1000>
##$SPNAM16= <gauss>
##$SPNAM17= <gauss>
##$SPNAM18= <Gaus1.1000>
##$SPNAM19= <Gaus1.1000>
##$SPNAM2= <Gaus1.1000>
##$SPNAM20= <Gaus1.1000>
##$SPNAM21= <Gaus1.1000>
##$SPNAM22= <Gaus1.1000>
##$SPNAM23= <gauss>
##$SPNAM24= <gauss>
##$SPNAM25= <gauss>
##$SPNAM26= <gauss>
##$SPNAM27= <gauss>
##$SPNAM28= <gauss>
##$SPNAM29= <Gaus1.1000>
##$SPNAM3= <Gaus1.1000>
##$SPNAM30= <gauss>
##$SPNAM31= <Gaus1.1000>
##$SPNAM4= <gauss>
##$SPNAM5= <gauss>
##$SPNAM6= <Gaus1.1000>
##$SPNAM7= <Gaus1.1000>
##$SPNAM8= <gauss>
##$SPNAM9= <gauss>
##$SPOAL= (0..31)
0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
##$SPOFFS= (0..31)
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$SUBNAM0= <"">
##$SUBNAM1= <"">
##$SUBNAM2= <"">
##$SUBNAM3= <"">
##$SUBNAM4= <"">
##$SUBNAM5= <"">
##$SUBNAM6= <"">
##$SUBNAM7= <"">
##$SUBNAM8= <"">
##$SUBNAM9= <"">
##$SW= 98.9403566826513
##$SWIBOX= (0..15)
0 1 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
##$SW_h= 16025.641025641
##$TD= 32768
##$TD0= 1
##$TE= 296.3
##$TE2= 300
##$TE3= 300
```

```
##$TEG= 300
##$TL= (0..7)
0 120 53 12 22 120 120 120
##$TP= (0..7)
150 150 150 150 150 150 150 150
##$TP07= 0
##$TPNAME0= <>
##$TPNAME1= <>
##$TPNAME2= <>
##$TPNAME3= <>
##$TPNAME4= <>
##$TPNAME5= <>
##$TPNAME6= <>
##$TPNAME7= <>
##$TPOAL= (0..7)
0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
##$TPOFFS= (0..7)
0 0 0 0 0 0 0 0
##$TUNHIN= 0
##$TUNHOUT= 0
##$TUNXOUT= 0
##$USERA1= <user>
##$USERA2= <user>
##$USERA3= <user>
##$USERA4= <user>
##$USERA5= <user>
##$V9= 5
##$VALIST= <valist>
##$VCLIST= <CCCCCCCCCCCCCCCC>
##$VD= 0
##$VDLIST= <DDDDDDDDDDDDDDDDDD>
##$VPLIST= <PPPPPPPPPPPPPPPP>
##$VTLIST= <TTTTTTTTTTTTTTTT>
##$WBST= 1024
##$WBSW= 4
##$WS= (0..7)83 83 83 83 83 83 83 83
##$XGAIN= (0..3)
0 0 0 0
##$XL= 0
##$YL= 0
##$YMAX_a= 228262706
##$YMIN_a= -227588595
##$ZGOPTNS= <>
##$ZL1= 120
##$ZL2= 120
##$ZL3= 120
##$ZL4= 120
##END=
```